

低圧OMVPE法およびMBE法による
GaAs系エピタキシャル成長に関する研究

1993年

高 岸 成 典

名古屋工業大学 第

博士論文 乙52号(論文博士)

1993年9月9日授与



[目次]

第1章 序論	1
1-1 本研究の背景	1
1-2 エピタキシャル成長技術	2
1-2-1 OMVPE法	3
1-2-2 MBE法	5
1-3 本研究の意義と論文の構成	8
参考文献	14
第2章 低圧OMVPE法によるGaAsエピタキシャル成長	17
2-1 はじめに	17
2-2 実験方法	18
2-2-1 低圧OMVPE装置	18
2-2-2 エピタキシャル成長条件	24
2-2-3 エピタキシャル成長層評価方法	25
2-3 実験結果と考察	25
2-3-1 電氣的・光学的特性の成長圧力依存性	25
2-3-2 電氣的・光学的特性のV/Ⅲ比依存性	30
2-3-3 エピタキシャル成長時の反応ガス分析	36
2-3-3-1 TEG-AsH ₃ 系のガス分析	36
2-3-3-2 TMG-AsH ₃ 系のガス分析	41
2-4 まとめ	44
参考文献	46

第3章 低圧OMVPE法によるAlGaAsエピタキシャル成長	47
3-1 はじめに	47
3-2 実験方法	48
3-2-1 エピタキシャル成長条件	48
3-2-2 エピタキシャル成長層評価方法	49
3-3 実験結果と考察	49
3-3-1 TMA-TMG-AsH ₃ 系のAlGaAs成長	49
3-3-1-1 光学的特性	49
3-3-1-2 電気的特性	54
3-3-2 TMA-TEG-AsH ₃ 系のAlGaAs成長	59
3-3-2-1 光学的特性	59
3-3-2-2 電気的特性	61
3-4 まとめ	63
参考文献	65
 第4章 低圧OMVPE成長したGaAsエピタキシャル層の表面欠陥	66
4-1 はじめに	66
4-2 実験方法	67
4-2-1 エピタキシャル成長条件	67
4-2-2 エピタキシャル成長層評価方法	68
4-3 実験結果と考察	68
4-3-1 表面欠陥と基板の転位との関係	68
4-3-2 楕円形欠陥の観察結果と形成機構	72
4-3-3 四角形欠陥の観察結果と形成機構	76
4-4 まとめ	85
参考文献	87

第5章 MBE成長したGaAsエピタキシャル層の表面欠陥	89
5-1 はじめに	89
5-2 実験方法	90
5-2-1 エピタキシャル成長条件	90
5-2-2 エピタキシャル成長層評価方法	91
5-3 実験結果と考察	92
5-3-1 微小表面欠陥と基板の転位との関係	92
5-3-2 透過電子顕微鏡による表面欠陥の観察	97
5-3-3 微小表面欠陥発生の成長条件依存	100
5-3-3-1 成長速度の効果	100
5-3-3-2 基板のオフ角度依存性	102
5-3-3-3 成長温度と成長時のAs ₄ ビーム強度の効果	104
5-4 まとめ	107
参考文献	108
第6章 結論	110
6-1 本研究のまとめ	110
6-2 今後の課題	114
謝辞	118
発表論文	120

第1章 序論

1-1 本研究の背景

今日、半導体はあらゆる産業を支え、さらには、我々の生活の中にも様々な形で深く入り込み、必要不可欠な存在となっている。言うまでもなく、現在、半導体材料の主力はシリコン(Si)であり、Si製の各種半導体は超高集積メモリー・演算素子等広い分野で用いられている。一方、GaAs・InP・AlGaAs・GaInAsP等をはじめとする2元系および多元系のⅢ・Ⅴ族化合物半導体は、Siにない特徴を持っているため、次世代の半導体材料として注目され、さかんに研究開発がなされてきた。

その特徴の1つは、GaAs等発光効率の高い直接遷移型の半導体が多く存在するということであり、これらの材料で実用化された半導体レーザー・発光ダイオード(Light Emitting Diode : LED)・フォトダイオード等の光デバイスは、光通信システムの主要な構成要素となったり、各種の表示装置・オーディオ装置等に広く用いられている。化合物半導体は、その混晶組成を変化させることによりバンドギャップや屈折率を制御できるため、これを利用して発光波長をかなり自由に選択することができ、かつ、高効率の発光素子を実現できる。このため、様々な混晶組成の化合物半導体が作られ、それらを積層した様々な多層構造をもつ光デバイスが開発されている。

もう1つの大きな特徴は、Siに比べて非常に大きい電子移動度を持つものがあるということで、化合物半導体は電子デバイスの分野でもその特徴を生かして重要な役割を果たすようになってきている。その典型的な例として、近年さかんになってきている衛星放送や衛星通信等に用いられる、超高周波帯の送受信用のデバイスである電界効果トランジスタ(Field Effect Transistor : FET)や高電子移動度トランジスタ(High Electron Mobility Transistor : HEMT)¹⁾があげられる。このHEMTやヘテロ接合バイポーラトランジスタ(Hetero-Junction Bipolar Transistor : HBT)²⁾は次世代の超高速集積回路用素子としても期待されている。

さて、これらの化合物半導体デバイスを製造するプロセスの中で、各種の結晶欠

陥や残留不純物が少ない高品質な単結晶を作製する技術は、基本的な技術として重要なものである。この単結晶の成長技術には、基板結晶を作るための半導体単結晶の大きな塊を成長するバルク成長法と、基板結晶上に各種デバイスの非常に薄い動作層を作り込むエピタキシャル成長法とがある。もちろん、バルク成長法も重要な技術ではあるが、化合物半導体ではエピタキシャル成長によりデバイスとしての動作層を作製することが多く、エピタキシャル層そのものの特性がデバイス特性に直結するため、このエピタキシャル成長技術は特に重要である。バルク成長法で作製した半導体基板にイオン注入法を用いて直接動作層を作る方法もあり、また、ホール効果などを利用するデバイスでは、電氣的・光学的に異なる特性を持つ複数の領域の組み合わせを必要としないものもあり、エピタキシャル成長は必ずしも常に必要な技術ではない。しかし、前述の半導体レーザーやHEMT等の高性能デバイスは、電氣的・光学的に高品質な混晶組成の異なる化合物半導体は何層も積層された超薄膜構造であり、所望の構造を自由自在に作製できる高度なエピタキシャル成長技術は不可欠である。さらに、近年、超格子構造などを利用する量子効果デバイスの研究開発もさかんになっており、必要とされる制御精度はどんどん高くなり原子層レベルでの正確な膜厚の制御も当然のことのようになってきている。

1-2 エピタキシャル成長技術

化合物半導体のエピタキシャル層を得る方法としては、大きく分けて、液相成長法(Liquid Phase Epitaxy : LPE)と気相成長法(Vapor Phase Epitaxy : VPE)の2つがある。LPE法は、エピタキシャル層の原料となる融液に適当な温度勾配をつけることにより、基板結晶上にエピタキシャル層を析出させるものである。この方法は、熱平衡下での結晶成長であるため、成長条件を整えれば、比較的容易にストイキオメトリの良い高品質の化合物半導体のエピタキシャル層を得ることができ、かなり以前から工業的に実用化され、LEDなどの生産に用いられている。しかしながら、

この方法は一般的に成長速度が大きく、超格子構造のような非常に薄い多層構造を成長することは難しい。

一方、VPE法では塩化物原料を用いるクロライドVPE法や、水素化物原料を用いるハイドライドVPE法が従来より行われ、GaAsエピタキシャル成長等では高純度な良質の結晶が得られ、GaAsを用いたFETやGaAsP系LEDなどのデバイス製造に実用化されている。しかしながら、これらのVPE法では、最近改良が試みられてはいるものの、Alを含む混晶を成長することが原理的に難しい。一般に成長用の反応管には、石英が用いられるが、Alは極めて活性でありこの石英製反応管と反応するという困難な問題がある。この問題がなく、多元系の各種化合物半導体をエピタキシャル成長できる方法に、有機金属気相成長法(Organometallic Vapor Phase Epitaxy : OMVPE)がある。この方法は、化合物半導体の構成元素の有機金属化合物や水素化物を原料とし、これらを基板結晶上で熱分解しエピタキシャル成長させるものである。また、気相での成長法の一つに超高真空中で、原料を加熱・蒸発させ、その分子ビームを適温に加熱された基板結晶に照射することによりエピタキシャル成長させる分子線エピタキシー法(Molecular Beam Epitaxy : MBE)がある。OMVPE法とMBE法は、熱平衡よりずれた状態での成長法であるが、LPE法やクロライドおよびハイドライドVPE法のような制約がなく、多元混晶系の超薄膜成長に適した結晶成長手法である。実際に、この10数年、非常に活発に研究開発がなされ、化合物半導体の超薄膜を利用したデバイスの発達はOMVPEやMBE技術の進展に負うところが大きいと言える。また、OMVPEとMBEを組み合わせた技術としてガスソースMBE法が提案され、最近、この分野の研究も活発化している。

以下に、本研究で扱うOMVPE法とMBE法について、その概略を述べる。

1-2-1 OMVPE法

この方法は、1968年、Manasevitによりサファイア基板上へのGaAsのエピタキシャル成長法として最初に報告されたもので³⁾、原料として有機金属材料を用いること

が特徴である。その後、一時かなり広く研究が行われたものの、原料純度が低かったことや、今日では当然のこととなっているリークタイトな装置構造が充分でなかったため実用化に至らなかった。1977年になって、Dupkusらが低しきい値電流密度を持つレーザーの試作に成功⁴⁾して以来、再び本格的な研究が行われ素子製造に実用化されつつある。Ⅲ・Ⅴ族化合物半導体のエピタキシャル成長には、Ⅲ族原料としてトリメチルガリウム(TMG, $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$)、トリメチルアルミニウム(TMA, $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$)、トリメチルインジウム(TMI, $\text{In}(\text{CH}_3)_3$)、トリエチルガリウム(TEG, $\text{Ga}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$)等が用いられ、Ⅴ族原料としてアルシン(AsH_3)、ホスフィン(PH_3)等の水素化物が通常用いられる。最近では、毒性が極めて高い AsH_3 や PH_3 にかえて、毒性の低いAsやPの有機金属化合物も一部用いられるようになった⁵⁾。

TMA、TMGなどの有機金属化合物は室温付近では液体で、かつ、適度な蒸気圧を有するものが多い。一定の蒸気圧を保つため、有機金属原料をいれたステンレス容器は高精度の制御性を持つ恒温槽内に設置される。高純度の水素ガス等をキャリアガスとし、このキャリアガスでバブリングされた有機金属の蒸気は、 AsH_3 等の水素化物原料とともに反応管内で加熱された基板上に導かれ熱分解しエピタキシャル成長する。最も一般的であるTMGと AsH_3 を原料としたGaAsのエピタキシャル成長を例にとると、トータルな反応としては次式(1-1)のように示される。



実際に基板上でどのような反応が生じているかについて、質量分析計や赤外吸収分光計などによる分析が行われている^{6,7)}ものの、充分解明されていないのが現状である。

OMVPE法では、成長速度がTMGなどの有機金属原料の供給量により律速される温度範囲がかなり広い。このため、原理的には、マスフローコントローラーによりキャリアガスの流量を精密に制御すれば、再現性良く成長速度を変化させることができ、かつ、多元混晶系の組成比も容易にコントロールできる。また、反応管や基

板をのせるサセプター形状の最適化や、原料ガスの流れ・成長温度等の成長条件の最適化を図ることにより、大面積基板上への高均一成長も可能であり、量産技術としても期待される。

しかしながら、現実には有機金属原料のバブリングに伴う供給量のわずかな変動に起因する混晶組成比の乱れが生じたり、反応管内に発生するガス流のよどみにより急峻なヘテロ界面ができないなどの問題があり、成長装置そのものの改良や成長シーケンス上の工夫が種々なされてきた。例えば、原料ガスの流れの最適化については、0.1気圧程度の減圧化を行いガス流速を上げることにより、急峻なキャリア濃度変化を持つドーピングプロファイルや急峻な混晶比変化を持つヘテロ界面を作ろうとする試みや⁸⁾、煙突状の反応管を用いガス流の向きを下から上へとることにより、対流を抑えて制御性を向上させようとする試みがなされてきた⁹⁾。

OMVPE法で最も一般的なTMGとAsH₃を原料とするGaAsのアンダーブープエピタキシャル成長の場合、その電気特性はTMGとAsH₃の供給モル比(V/Ⅲ比)に強く依存し、V/Ⅲ比の低いところでp型の伝導型を示し、V/Ⅲ比を高くするにつれて、高抵抗となり、さらにn型となるという成長条件依存性を示す。このpn反転を起こす付近のV/Ⅲ比で高純度な結晶が得られる¹⁰⁾。p型残留不純物は有機金属材料中のカーボン(C)であることは明かである。n型不純物は今一つ明確ではないが、Ⅲ族有機金属材料中の不純物であるSiなどが原因ではないかと言われている¹⁰⁾。

1-2-2 MBE法

MBE法は原理的には、真空蒸着法と何等異なるものではなく、1950年代にGüntherらの3温度法と呼ばれるGaAsの成長に関する報告がある¹¹⁾。エピタキシー技術として確立したのは、1970年代に入ってからであり、1968～1970年頃のChoらによる現在のMBEの原型となるGaAsの成長についての研究^{12,13)}に端を発している。MBE法は 10^{-11} Torrという超高真空のバックグラウンドを持つ成長室中で、半導体

の構成元素をそれぞれ別のルツボから加熱蒸発させ分子ビームの形で昇温された基板結晶に供給し、エピタキシャル成長させるので様々な特徴を持っている。

通常、成長速度は $1\mu\text{m/h}$ 程度(ほぼ1秒間に1原子層に相当)の非常に遅い速度であり、しかも、分子線遮断用シャッターの開閉により0.1秒程度の短時間内に所望の分子線のon-offが可能である。このため、膜厚を原子層単位に近いレベルで制御することができ、極めて急峻な組成変化を持つヘテロ界面や急峻なキャリア濃度変化を持つドーピングプロファイルを容易に得ることができる。真空中の結晶成長であるため、成長中の結晶表面の状態を電子線回折やオージェ電子分光などの手段によりその場観察することが可能である。このことが、MBE法を他の結晶成長法より制御性の高いものにしていく大きな要素ともなっている。とくに、反射高速電子線回折(Reflection High Energy Electron Diffraction : RHEED)は、原子層に対応した回折強度の振動(RHEED振動)があるため、広く利用され、正確に原子層単位の膜厚制御を可能にしている¹⁴⁾。

Ⅲ・Ⅴ族化合物半導体の薄膜成長の場合、膜厚分布はⅢ族分子線の強度分布を反映するので、分子線源と基板の配置を工夫したり分子線源を大口径化したりして、この分子線強度を最適に分布させることにより、高均一な成長が可能となり、さらに、多数枚同時成長へのスケールアップも容易である。すでに、2インチ基板7枚または3インチ基板3枚の同時成長の例が報告されており、量産技術としても大きな可能性を持つ^{15,16)}。

一般にMBE法は、GaAsでは $500\sim 600^{\circ}\text{C}$ 、AlGaAsでは $550\sim 650^{\circ}\text{C}$ 程度と、他の成長法に比べて低い温度で成長するので、成長時の熱による拡散が少なく、微細な多層構造を作るのに適している。さらに、最近では、この低温化を一段と進めたマイグレーションエンハンスメントエピタキシー法(Migration Enhancement Epitaxy : MEE)が提案されている¹⁷⁾。これは、シャッターの開閉操作を利用しGaとAsを交互に基板に供給することによって、結晶表面でのGaのマイグレーションを促進し、 300°C 前後の非常な低温での成長を可能にするものである。

MBE法で成長した結晶は、OMVPE法などに比べ成長条件に対する依存性はそれほど大きくなく、伝導型のpn反転などのような現象はあまり見られない。成長室内のバックグラウンドの真空の質が、より強く結晶の純度に影響を及ぼす。このバックグラウンドの真空が充分良ければ、成長速度が遅くとも不都合な不純物の混入が少なく、高品質な結晶を得ることができる。装置の修理や原料補給のため成長室を大気開放した後のエピタキシャル層の純度回復は、成長室の真空の質の経時変化に依存するため、長時間を要することがある。また、MBE法には、オーバルディフェクトと呼ばれる特有の表面欠陥があり、長らく問題視されてきたものの、近年、100個/cm²以下まで改善されてきている^{15,16)}。しかし、まだ完全に表面欠陥を無くすには至っておらず、大規模集積回路化などを考えた場合、依然として大きな問題である。一般にp型ドーパントとして、ベリリウムが用いられるが、高濃度にドーブしたとき生ずる表面偏析という問題などもある¹⁸⁾。GaInAsPなどのようにAsとPを含む混晶成長における、As/P比制御も大きな技術的課題である¹⁹⁾。

これらの技術課題を解決するため、OMVPE法の長所を取り入れたガスソースMBEが活発に研究されるようになってきた。このガスソースMBE法は、GaAsを例にとるとつぎの3つの方法に分類される。

- (1) Ga・Asともにガスソースを用いる方法(GaソースはTMG・TEG、AsソースはAsH₃)。CBE(Chemical Beam Epitaxy)²⁰⁾とも呼ばれることも多い。
- (2) Gaは金属元素を用い、AsのみAsH₃のガスソースを用いる方法。ガスソースMBEという表現は、総称としての意味ではなく、本法について用いることも多い。
- (3) GaのみTMG・TEG等有機金属化合物のガスソースを用い、Asは金属元素を用いる方法。MO-MBE(Metalorganic Molecular Beam Epitaxy)と呼ばれることが多い。

これらのガスソースMBE法は、1980年頃のPanishらによるGa+AsH₃系でのGaAs成長²¹⁾やVeuhoffらによるTMG+AsH₃系でのGaAs成長²²⁾から徐々に本格化し、最近では、非常に盛んに研究開発が進められている。GaAsやGaInAs等一部の混晶で非常に良い結果が報告されるようになってくる²³⁾。PとAsを含む系でも、AsH₃とPH₃を用いるガスソースMBE法により、良質の結晶が得られる可能性が示されている²⁴⁾。また、有機金属を用いることにより、残留不純物として残るCを積極的にp型ドーパントとして用いる試みもなされている²⁵⁾。原理的には、分子線を用いる点で通常のMBEと何等変わることも無く、制御性は極めて良好である。しかし、Ⅲ族原料として有機金属を用いる場合、Cとの結合が極めて強いAlを含む系でのC汚染の問題や、AsH₃やPH₃のような極めて毒性の強いガスを用いるための安全対策が必要であり、OMVPEの長所だけでなく短所も取り込むもので、今のところ、より完全な成長手法とは言い難い状況である。

1-3 本研究の意義と論文の構成

前節までに、本研究の背景と本研究で取り扱うOMVPE法とMBE法によるエピタキシャル成長の概略について述べた。本節では、過去に発表されている論文と本研究の関係を述べ、本研究の意義を明らかにするとともに、論文の構成を示す。

本論文では、第2～4章において、低圧OMVPE法によるGaAsおよびAlGaAsエピタキシャル成長に関する研究について述べる。

前述の如く、OMVPE法における制御性を向上させるため、低圧力化という方法が、1978年頃Ducheminらにより提案された。彼らは、20～100 Torrの低圧力下でいわゆるオートドーピングを防ぎ、急峻なドーピングプロファイルが得られることを示した⁸⁾。1981年に、Dapkusらは、TMG-AsH₃系での大気圧成長と低圧成長(70 Torr)を比較し、低圧下ではAsH₃の分解効率が低下するため、伝導型がpn反転する

V/Ⅲ比が高As圧側へシフトすること、さらに、同一原料を用いた場合、大気圧成長よりも低圧力成長において、高純度のGaAs結晶が得られることを示した²⁶⁾。1982年、Kobayashiらも同様の結果を示し、低圧力下ではTMGから生じるメチルラジカルとH₂との衝突確率が下がるため、メチルラジカルがAs空孔と反応しエピ中に取り込まれC濃度が大きくなると述べている²⁷⁾。同時期に、Ducheminらは、0.1～0.3気圧付近の低圧成長を利用し、HEMTやGRIN-SCHレーザー(Graded Index Separate Confinement Hetero-Structure Laser)を試作し、当時のレベルとしては高性能を示した^{28,29)}。1981年、Fraasらは、後にVCE法(Vacuum Chemical Epitaxy)と呼ばれるようになった10⁻³ Torr付近の圧力での成長法を提案した³⁰⁾。この方法は、当初、太陽電池作製を目的とし、原料収率が高く低コストの成長が可能なのが特徴とされ、GaAsの特性としては、p型で10¹⁵ cm⁻³台のアンドープキャリア濃度が報告された³¹⁾。また、同じ1981年、前述のようにVeuhoffらにより、TMG-AsH₃系での初めてのMBE法への応用が発表報告された²¹⁾。当時、アンドープGaAsはp型で10¹⁶ cm⁻³程度のものが得られていた。

以上のように、GaAs系に関する低圧力下の成長については、0.1気圧付近の成長と、VCE法・ガスソースMBE法を含め非常に圧力の低い10⁻³～10⁻⁵ Torr付近の分子流域での成長とに、大きく2つに分けることができる。すなわち、0.1気圧付近からさらに低圧力の10⁻² Torr付近までの圧力依存性がどうなるのかについては、全く知られていない状況であった。

そこで、筆者らの研究グループは、大気圧から10⁻² Torr付近の広い圧力範囲で成長可能な新しいOMVPE装置を試作し、TMG-AsH₃系のエピタキシャル成長には強い成長圧力依存性があり、低圧力になるほどCの結晶中への取り込みが激しくなることを明らかにした³²⁾。ついで、筆者らの研究グループでは、10 Torr付近の低圧OMVPE成長法により、選択成長も可能であることも明らかにした^{56,57)}。1984年、筆者らのグループよりやや遅れて、Smithも1～5 TorrのTMG-AsH₃系の成長で、高純

度な結晶が得られることや成長条件依存性を示した³³⁾。

一方、TEG-AsH₃系では、1985年、Kuechらが20～80 Torrの低圧力下での成長を行い、高純度結晶が得られることを示した³⁴⁾。しかし、さらに低い圧力での成長はなされておらず、20 Torr以下の圧力でどのような結晶が得られるのかは不明であった。

OMVPE法の原料ガスの分解過程は、四重極質量分析計や赤外吸収分光計を用いて分析されているが^{6,7)}、充分解明されておらず、また、実際の成長装置にこれらの分析計を取り付け、成長したエピタキシャル層の特性との対応まで調べたり、さらに、成長圧力によりどのような変化が生じるのかを調べた例はない。

第2章では、まず、新しい低圧OMVPE装置の概要を述べ、先に明らかにされているTMG-AsH₃系の成長条件依存性の結果とTEG-AsH₃系の成長条件依存性とを比較検討し、低圧力下のOMVPE成長の場合、TMGよりTEGをGa原料として用いる方が、GaAsエピタキシャル結晶中の残留C量の低減に有効であることを示す。さらに、成長時の四重極質量分析計による反応ガス分析のデータから、主たるp型残留不純物であるCの結晶中への取り込みについて検討する。

実際のデバイス作製には、GaAsとともに高品質のAlGaAs結晶が必要とされることが多く、低圧OMVPE法で高品質のAlGaAs結晶を成長できなければ、低圧成長法の工業的価値は非常に小さくなる。第3章では、このAlGaAs低圧成長について検討する。大気圧でOMVPE成長したAlGaAs結晶特性の成長温度やV/Ⅲ比に対する依存性はいくつか報告されている^{35,36)}。しかし、低圧成長で通常用いられている70～80 Torrより低い圧力領域における成長条件依存性は全く知られていない状況であった。TMG-AsH₃系のアンドープGaAsの高純度結晶が10 Torr付近の圧力まで得られることが示されている³²⁾。このため、TMA-TMG-AsH₃系を用いて、10 Torr付近でのアンドープAlGaAs成長を試みた。低圧成長において、電氣的・光学的に高品質なAlGaAsエピタキシャル結晶が得られることを確認するとともに、10 Torrの成長圧

力でのTMA-TMG-AsH₃系におけるAlGaAs成長条件依存性を明らかにする。また、第2章に示すようにTEG系では、低圧成長における残留C量低減の可能性が明かとなった。このため、本研究ではGaソースとしてTEGを用いた場合(TMA-TEG-AsH₃系)のAlGaAsの低圧成長についても試みた。この系においても、高品質なAlGaAsエピタキシャル結晶が得られること、およびアンドープAlGaAs成長における基本的な成長条件依存性を述べる。

第4章では、低圧OMVPE法の基礎特性の1つとして、GaAsエピタキシャル層の表面欠陥について述べる。OMVPE法の表面欠陥に関しては、研究例はいくつかあるものの³⁷⁻⁴²⁾、次章に述べるMBE法に比べて少なく、デバイス製作上エピ表面の平坦性は極めて重要であるにもかかわらず、まだ不明の点が多い。以前、筆者らの研究グループは、TMG-AsH₃系のGaAs成長で生じる各種の表面欠陥のなかで、基板の転位と深い関係にあると思われる表面欠陥の存在をはじめて明かにし、その機構がらせん転位のまわりのスパイラル成長である可能性を指摘した⁴³⁾。その後1988年に、Weyherらは、最適な成長条件下では基板中の転位がエピタキシャル層中へ必ず伝播することを明らかにした⁴⁴⁾。しかしながら、Weyherらは基板の転位と表面欠陥との関係については言及しておらず、基板の転位に関係が深いと思われるこの表面欠陥の形成プロセスは、まだはっきりしていない。本章では、この表面欠陥の形状および内部構造を走査電子顕微鏡や透過電子顕微鏡を用いて詳細に観察した結果を示し、その形成機構について検討する。1 Torr以下の低い圧力で形成される楕円形欠陥は、中心付近に1本の転位を持っており、以前筆者らのグループで指摘したように⁴³⁾、らせん成分を含む転位でのスパイラル成長により生じている可能性が高いことを示す。一方、高い圧力で生じる四角形欠陥は、エピタキシャル層表面に対し凹であり、表面欠陥内部には転位や積層欠陥が観察された。この四角形欠陥は、転位または積層欠陥のエピタキシャル層表面での終端部ステップにおける、AsH₃の熱分解で生じた活性なH原子のエッチング作用により生じている可能性があることを指摘する。

以上の第2～4章が、光応用システム技術研究組合光技術共同研究所を中心に、一部を住友電気工業(株)基盤技術研究所と大阪大学超高压電子顕微鏡センターとの共同研究で行った低圧OMVPE法の基礎的研究に関するものである。

筆者らは、MBE法により成長したGaAsエピタキシャル層表面においてしばしば観察されるある種の表面欠陥が、第4章に示すOMVPE法で生ずる表面欠陥と同様に、基板の転位に起因することを見いだした。第5章では、このMBE成長したGaAsエピタキシャル層の楕円形の微小表面欠陥について述べる。

MBE法には、前述のようにオーバルディフェクトをはじめとして各種の表面欠陥が生ずるため、これらの形成原因を解明し、その発生密度を減少させようとする試みがなされてきた⁴⁵⁻⁵⁰⁾。いわゆるオーバルディフェクトは、最近、分子線セルの改良などで、欠陥密度は50個/cm²以下に改善されてきている^{15,16)}。しかしながら、第5章で扱う楕円形微小表面欠陥は、数 μ m程度の比較的小さなものであるが、その発生密度が基板の転位密度に依存するため、数万個/cm²の欠陥密度になることがある。この微小表面欠陥は数種の命名があり、ShinoharaらはSurfboard-Shaped Defectとし⁵¹⁾、NanbuらはD-type Defectと呼び⁵²⁾、また、KanoらはSmall Surface Oval Defectと呼んでいるものである⁵⁵⁾。この微小表面欠陥は、基板の転位に関係すると言われており^{52,54)}、MBEのセルシャッター開閉時にセルシャッター周辺のAsないしGaAsの小粒子が基板に飛来し形成されとする説⁵³⁾、GaAs基板中のAsまたはAs-不純物複合体の析出物が原因であるとする説⁵⁵⁾があり、その形成原因ははっきりしていなかった。本章では、この微小表面欠陥と基板中の結晶欠陥との関係や内部構造を詳細に観察した結果を示し、その形成機構を検討する。微小表面欠陥は基板のエッチピットと1対1に対応し、かつ、基板のAs析出物に関係したピットとは1対1に対応しない。また、微小表面欠陥中央部には必ず基板からのびてきたと考えられる1本の転位が観察される。これらの結果から、低圧OMVPE法の楕円形欠陥と同様に、スパイラル成長により、微小表面欠陥が生じている可能性が高いことを述べる。あわせて、この表面欠陥発生の成長条件依存性についても検討する。第5章で述べる

MBE法のGaAs表面欠陥に関する研究は、住友電気工業(株)基盤技術研究所および同所と大阪大学超高压電子顕微鏡センターとの共同研究においてなされたものである。

第6章では、本研究で得られた成果を総括し、今後の課題について述べ、本研究のまとめとする。

[参考文献]

- 1) T. Mimura, S. Hiyamizu, T. Fujii and K. Nanbu: Jpn. J. Appl. Phys. 19(1980)L225.
- 2) H. Kroemer: Proc. IEEE 70(1982)13.
- 3) H.M. Manasevit: Appl. Phys. Lett. 12(1968)156.
- 4) R.D. Dupuis and P.D. Dapkus: Appl. Phys. Lett. 31(1977)466.
- 5) G. Haacke, S.P. Watkins and H. Burkhard: Appl. Phys. Lett. 54(1989)2029.
- 6) M. Yoshida, H. Watanabe and F. Uesugi: J. Electrochem. Soc. 132(1985)677.
- 7) J. Nishizawa and T. Kurabayashi: J. Electrochem. Soc. 130(1983)413.
- 8) J.P. Duchemin, M. Bonnet, F. Koelsch and D. Huyghe: J. Cryst. Growth 45(1978)181.
- 9) M.R. Leys, C. van Opdorp, M.P.A. Vieggers and H.J. Talen-van der Mheen: J. Cryst. Growth 68(1984)431.
- 10) T. Nakanishi, T. Udagawa, A. Tanaka and K. Kamei: J. Cryst. Growth 55(1981)255.
- 11) K.G. Günther: Z. Naturforschg. 13a(1958)1081.
- 12) J.R. Arthur Jr.: J. Appl. Phys. 39(1968)4032.
- 13) A.Y. Cho: Surface Sci. 17(1969)494.
- 14) N. Sano, H. Kato, M. Nakayama, S. Chika and H. Terauchi: Jpn. J. Appl. Phys. 23(1984)L640.
- 15) J. Saito, T. Igarashi, T. Nakamura, K. Kondo and A. Shibatomi: J. Cryst. Growth 81(1987)188.
- 16) T. Sonoda, M. Ito, K. Segawa, S. Takamiya and S. Mitsui: Jpn. J. Appl. Phys. 27(1988)337.
- 17) Y. Horikoshi, M. Kawashima and H. Yamaguchi: Jpn. J. Appl. Phys. 25(1986)L868.
- 18) D.L. Miller and P.M. Asbeck: J. Appl. Phys. 57(1985)1816.
- 19) W.T. Tsang, F.K. Reinhart and J.A. Dizenberger: Appl. Phys. Lett. 41(1982)1094.
- 20) W.T. Tsang: J. Cryst. Growth 81(1987)261.
- 21) M.B. Panish: J. Electrochem. Soc. 127(1980)2729.

- 22) E. Veuhoff, W. Pletschen, P. Balk and H. Lüth: J. Cryst. Growth 55(1981)30.
- 23) W.T. Tsang, A.H. Dayem, T.H. Chiu, J.E. Cunningham, E.F. Schubert, J.A. Ditzenberger, J. Shah and N. Tabatabaie: Appl. Phys. Lett. 49(1986)170.
- 24) M.B. Panish: J. Cryst. Growth 81(1987)249.
- 25) T. Yamada, E. Tokumitsu, K. Saito, A. Akatsuka, M. Miyauchi, M. Konagai and K. Takahashi: J. Cryst. Growth 95(1989)57.
- 26) P.D. Dapkus, H.M. Manasevit and K.L. Hess: J. Cryst. Growth 55(1981)10.
- 27) N. Kobayashi, T. Fukui and Y. Horikoshi: Jpn. J. Appl. Phys. 21(1982)L705.
- 28) S.D. Hersee, J.P. Hirtz, M. Baldy and J.P. Duchemin: Electronics Lett. 18(1982)1076.
- 29) S.D. Hersee, M. Baldy, P. Assenat, B. De Cremoux and J.P. Duchemin: Electronics Lett. 18(1982)870.
- 30) L.M. Fraas: J. Appl. Phys. 52(1981)6939.
- 31) L.M. Fraas, P.S. McLeod, L.D. Partain and J.A. Cape: J. Vac. Sci. Technol. B4(1986)22.
- 32) S. Takagishi and H. Mori: Jpn. J. Appl. Phys. 22(1983)L795.
- 33) F.T.J. Smith: J. Cryst. Growth 67(1984)573.
- 34) T.F. Kuech and R. Potemski: Appl. Phys. Lett. 47(1985)821.
- 35) G.B. Stringfellow: J. Cryst. Growth 53(1981)42.
- 36) Y. Mori, M. Ikeda, H. Sato, K. Kaneko and N. Watanabe: Proc. 9th Intern. Symp. on GaAs and Related Compounds, Oiso, 1981, Inst. Phys. Conf. Ser. 63(Inst. Phys., London-Bristol, 1982)p.95.
- 37) B.J. Baliga and S.K. Gandhi: J. Cryst. Growth 26(1974)314.
- 38) S.J. Bass: J. Cryst. Growth 31(1975)172.
- 39) D.H. Reep and S.K. Gandhi: J. Cryst. Growth 61(1983)449.
- 40) M. Mizuta, S. Kawata, T. Iwamoto and H. Kukimoto: Jpn. J. Appl. Phys. 23(1984)L283.
- 41) J. van de Ven, J.L. Weyher, H. Ikink and L.J. Giling: J. Electrochem. Soc. 134(1987)989.

- 42) E.S. Johnson and G.E. Legg: J. Cryst. Growth 88(1988)23.
- 43) H. Mori and S. Takagishi: J. Cryst. Growth 69(1984)23.
- 44) J.L. Weyher and J. van de Ven: J. Cryst. Growth 88(1988)221.
- 45) Naresh Chand and S.N.G. Chu: J. Cryst. Growth 104(1990)485.
- 46) Shang-Lin Weng: J. Vac. Sci. Technol. B5(1987)725.
- 47) K. Fujiwara, K. Kanamoto, Y.N. Ohta, Y. Tokuda and T. Nakayama: J. Cryst. Growth 80(1987)104.
- 48) K. Akimoto, M. Dohsen, M. Arai and N. Watanabe: J. Cryst. Growth 73(1985)117.
- 49) C.T. Lee and Y.C. Chou: J. Cryst. Growth 91(1988)169.
- 50) M. Bafleur, A. Munoz-Yague and A. Rocher: J. Cryst. Growth 59(1982)531.
- 51) M. Shinohara and T. Ito: J. Appl. Phys. 65(1989)4260.
- 52) K. Nanbu, J. Saito, T. Ishikawa, K. Kondo and A. Shibatomi: J. Electrochem. Soc. 133(1986)601.
- 53) M. Shinohara, T. Ito and Y. Imamura: J. Appl. Phys. 58(1985)3449.
- 54) J.C.M. Hwang, T.M. Brennan and A.Y. Cho: J. Electrochem. Soc. 130(1983)493.
- 55) G. Kano, M. Takakusaki, M. Oyake, H. Yamamoto and O. Oda: Proc. 6th Conf. on Semi-Insulating III - V Materials, Toronto, 1990(Adam Hilger, New York, 1990) p.59.
- 56) K. Kamon, S. Takagishi and H. Mori: J. Cryst. Growth 73(1985)73.
- 57) K. Kamon, S. Takagishi and H. Mori: Jpn. J. Appl. Phys. 25(1986)L10.

第2章 低圧OMVPE法による GaAsエピタキシャル成長

2-1 はじめに

第1章に述べたように、GaAs系に関する従来の低圧力下におけるエピタキシャル成長の研究は、76 Torr付近の成長と、VCE法・ガスソースMBE法を含め非常に圧力の低い $10^{-3} \sim 10^{-5}$ Torr付近の分子流域での成長を扱ったものに、分けることができる。すなわち、筆者らが本研究に着手した当時(1982年頃)、76 Torr付近からさらに低圧力の 10^{-2} Torr付近までの圧力依存性がどうなるのかについては、全く知られていない状況であった。

筆者らの研究グループは、従来行われていなかった圧力範囲で成長可能な新しいOMVPE装置を試作し、TMG-AsH₃系を用いて以下の成長圧力依存性をはじめて明らかにした¹⁾。V/皿比を75に固定した場合、 $4 \times 10^{-2} \sim 75$ Torrの圧力範囲でアンドープGaAs結晶は圧力が下がるにつれて、残留不純物としてC量が増えるため、0.5 Torr付近でn型からp型へ伝導型が変化すること、また、従来の低圧OMVPE法より低い5 Torr付近の圧力までは、残留不純物濃度が 10^{14}cm^{-3} 台で液体窒素温度での移動度が $10^5 \text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$ 程度の純度の比較的良好なGaAs結晶が得られることを明らかにした^{1,2)}。1984年、筆者らのグループよりやや遅れて、Smithも1～5 TorrのTMG-AsH₃系の成長で、高純度な結晶が得られることやアンドープGaAs結晶の成長条件依存性を示した³⁾。

一方、TEG-AsH₃系においては、Sekiらによる報告をはじめとして、かなり以前より、TMGよりも残留C量を低減できる可能性が示されていた⁴⁻⁹⁾。1985年、Kuechらは20～80 Torrの低圧力下での成長を行い、高純度な結晶が得られることを明らかにした¹⁰⁾。しかしながら、TEG-AsH₃系では、さらに低い圧力での成長はこれまでなされておらず、20 Torr以下の圧力でどのような結晶が得られるのかは不明であった。

OMVPE法の原料ガスの分解過程は、四重極質量分析計や赤外吸収分光計を用いて分析されているが¹¹⁻¹⁵⁾、まだ充分解明されておらず、また、実際の成長装置にこれらの分析計を取り付け、成長したエピタキシャル層の特性との対応まで調べた例はない。

本章では、まず、新しく製作した広い圧力範囲で成長可能な低圧OMVPE装置の概要を中心に実験方法を述べる。ついで、すでに明かにされているTMG-AsH₃系のアンドープGaAs成長における成長条件依存性と、本研究にて行ったTEG-AsH₃系の結果を比較検討する。また、TMG-AsH₃・TEG-AsH₃両系の質量分析計による反応ガスの分析結果を示し、主たる残留不純物であるCの取り込みについて考察する。

2-2 実験方法

2-2-1 低圧OMVPE装置

図2-1に装置の模式図を示す(この図では、pおよびn型不純物のドーピングラインおよびAl等のラインは省略してある)。水冷式の縦型石英製成長室を持っており、その中に成長用基板をのせるSiCでコーティングされたグラファイト製サセプターがある。成長室の上には、ゲートバルブで仕切られた基板の出し入れを行うための準備室を設け、基板の出し入れ時に成長室内部を大気に曝さない構造となっている。主排気系は、排気量300l/secのターボ分子ポンプ(TMP)と120m³/hのロータリーポンプ(RP)で構成され、 1.5×10^{-6} Torr程度まで真空排気してからエピタキシャル成長に入る。成長時の圧力は、ポンプと成長室の間に設けられたコンダクタンスコントロールバルブにより制御される。

数10 Torr程度から大気圧でのOMVPE成長では、通常、基板加熱には高周波加熱が用いられるが、本研究で行おうとするような低い圧力では、成長室内で放電が生じプラズマが発生する可能性がある。このため、本装置では抵抗加熱方式を採用した。基板はグラファイト製ヒーターを覆うように設置されているサセプター上に置

く。サセプターは均一性を確保するため回転式であり、3インチウェハ1枚をのせることができる。

原料ガスは、マスフローコントローラー(MFC)により流量を制御されてから、成長室上方のノズルから導入される。Ⅲ族原料であるTMGやTEG等は、恒温槽で一定温度に保たれたステンレス製バブラー中に充填されており、パラジウム(Pd)膜透過で高純度化された H_2 ガスによりバブリングされ、この H_2 ガスをキャリアガスとして成長室へ運ばれる。バブラーの後にもMFCを設けているのは、バブラー内部を減圧雰囲気にするのを避けて一定の圧力を保つためであり、実際の流量制御はこの後段のMFCにより行っている。

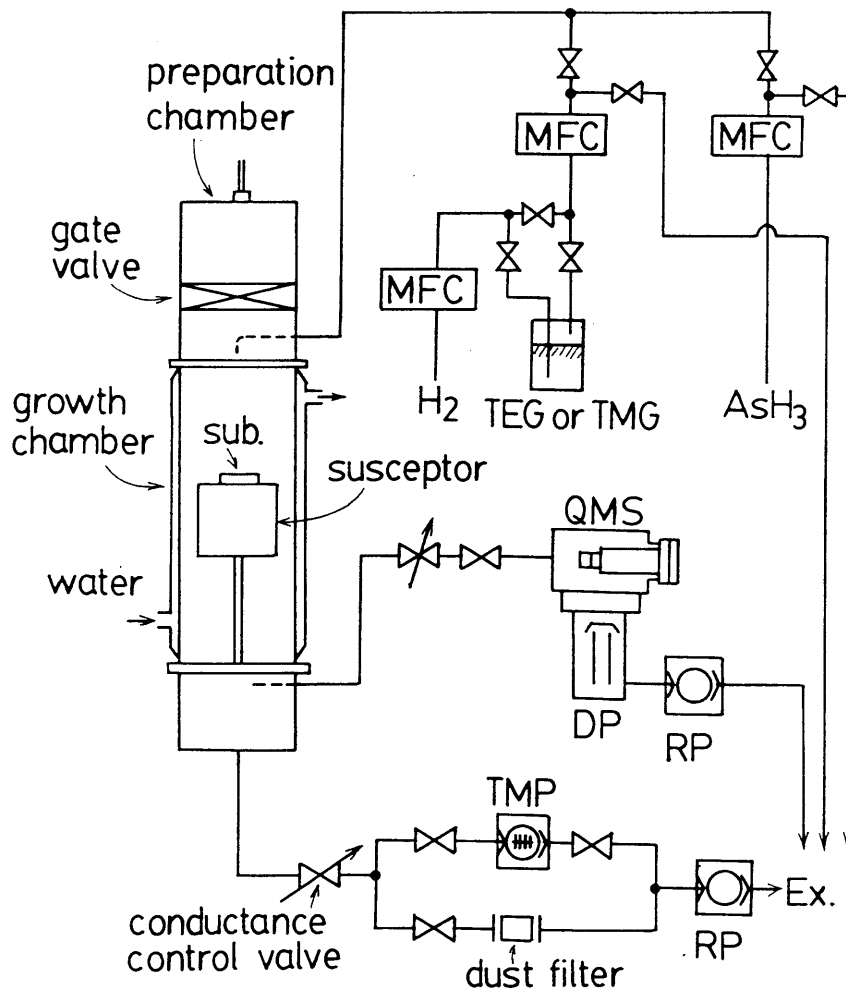


図2-1 低圧OMVPE装置模式図

エピタキシャル成長時のガス分析は、図2-1に示した四重極質量分析計(QMS)により行った。用いたQMSは質量数360まで測定が可能なものである(日電アネルバ製TE-360B)。分析室側には、2400l/secの大排気量の拡散ポンプ(DP)が設けられており、差動排気により成長室から反応ガスを分析室に引き込むことができるようになっている。分析室と成長室の間にはニードルバルブがあり、これにより反応ガスの流量を制御して分析室に導入し、分析室内を約 3×10^{-6} Torrの定圧力にして質量分析を行った。イオン化電圧は70Vに固定した。

図2-2は、ガス導入時の排気特性図である。図中のパーセンテージは、コンダクタンスコントロールバルブの開度を示している。TMPを用いれば、数10sccm (Standard Cubic Centimeters per Minute)の流量で、 10^{-3} Torr台の圧力での成長の可能性があることが分かる。また、TMPとRPの切り替えやコンダクタンスコントロールバルブの開度調整により、一定流量で広い範囲の圧力でのエピタキシャル成長を実現できる。

図2-3は、一定の基板温度(620と750°C)を得るためのヒーター加熱温度の圧力依存性を示している。ここで、基板温度は放射温度計による測定値であり、ヒーター加熱温度はサセプター内部の熱電対による測定値である。1 Torr付近を境にして、同じ基板温度を得るためには、低い圧力側でよりヒーター温度を上げる必要がある。このことは、圧力が低くなると熱伝導度の大きい H_2 ガス分圧が減少し、サセプターから基板への熱伝導が少なくなり、よりサセプター温度を上げて基板へ輻射により伝わる熱量を多くしないと基板温度を維持できなくなるためと考えられる。基板の裏面の処理方法とサセプターの表面状態により密着度が変化するため、基板-サセプター間を伝導する熱量が変化し、同圧力下で熱電対を一定値にしても実際の基板温度に差異が生じる可能性がある。しかし、本装置では基板の裏面やサセプター表面状態に依存することなく図2-3にほぼ一致するデータが得られたため、 H_2 ガス分圧変化の効果がこのヒーター加熱温度の圧力依存性に対し本質的な役割を果たしていると考えられる。本研究では、基板裏面の仕上げを一定にして(ラップ仕上げ)、成長

条件のより安定化を図った。

低圧力域でのサセプター温度の上昇を避ける手段として、MBE法のようにGaまたはIn溶ダーを用いる方法も試みたが、均一な接着が難しく、かえって基板面内の温度の均一性が悪くなるため、この方法は採用しなかった。単純に基板をサセプターの上に置くだけで、基板温度に関する問題は特に生じなかった。また、加熱温度の設定値に一旦達してから温調計の指示値が $\pm 1 \sim 2^\circ\text{C}$ 程度に安定するまでに約15分要したため、この時間内に基板温度そのものは充分安定しており、本研究の中では、成長開始までに一定時間保持するような処理は行わなかった。

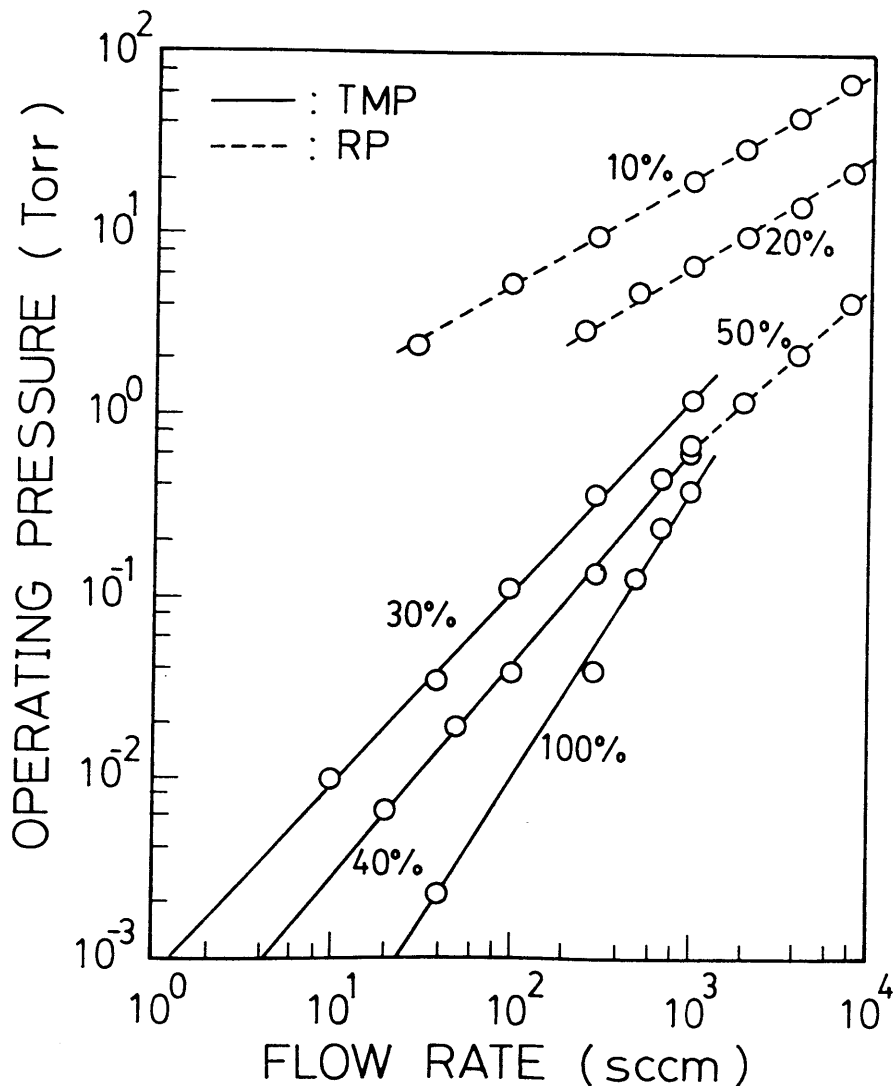


図2-2 低圧OMVPE装置の排気特性

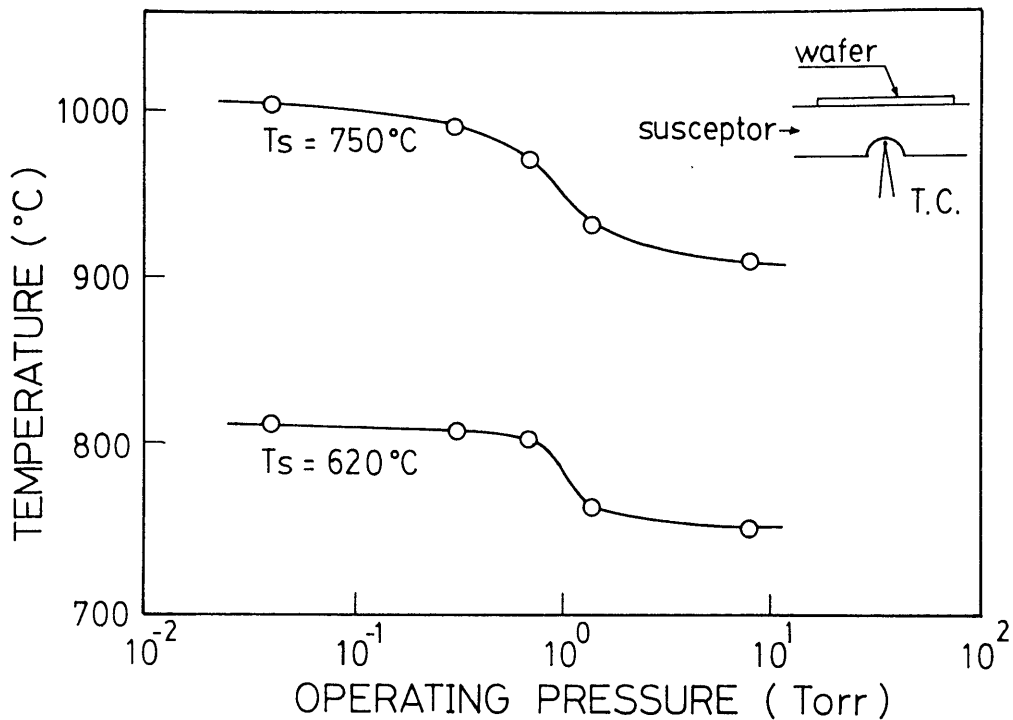


図2-3 ヒーター加熱温度の圧力依存性

図2-4は、図2-1に示した装置の改造後の外観写真で、図2-5はその模式図である。この改造は、安全性の向上と、より高品質なエピタキシャル成長のための真空バックグラウンドの向上を目的として行ったものである。主な改造内容は、石英製成長室のステンレス化、準備室に独立の排気系新設、各真空シール部の超高真空仕様化等である。これらの改造により、高真空下で成長室への基板の出し入れが可能となり、成長室の真空度は安定して 10^{-7} Torr台が得られ、かつ、機械的強度の弱い石英製の部分がなくなり有毒な AsH_3 を取り扱う上での安全性も大幅に向上した。成長室の排気系は変更していないので、図2-2に示した排気特性は全く変化していない。

なお、本章および第3章に述べるGaAs・AlGaAsエピタキシャル成長の結果は、改良前の初期の装置を用いたものである。第4章のGaAs表面欠陥については、両方の装置の結果を含む。

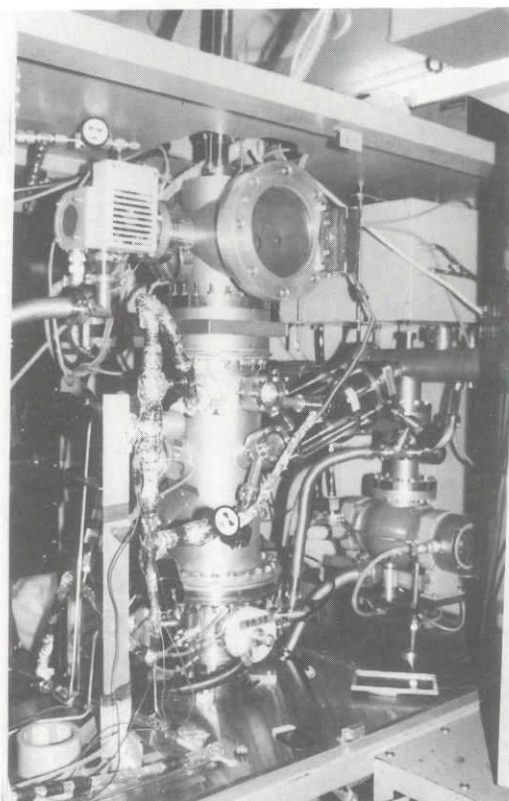


図2-4 改造後の低圧OMVPE装置の外観写真

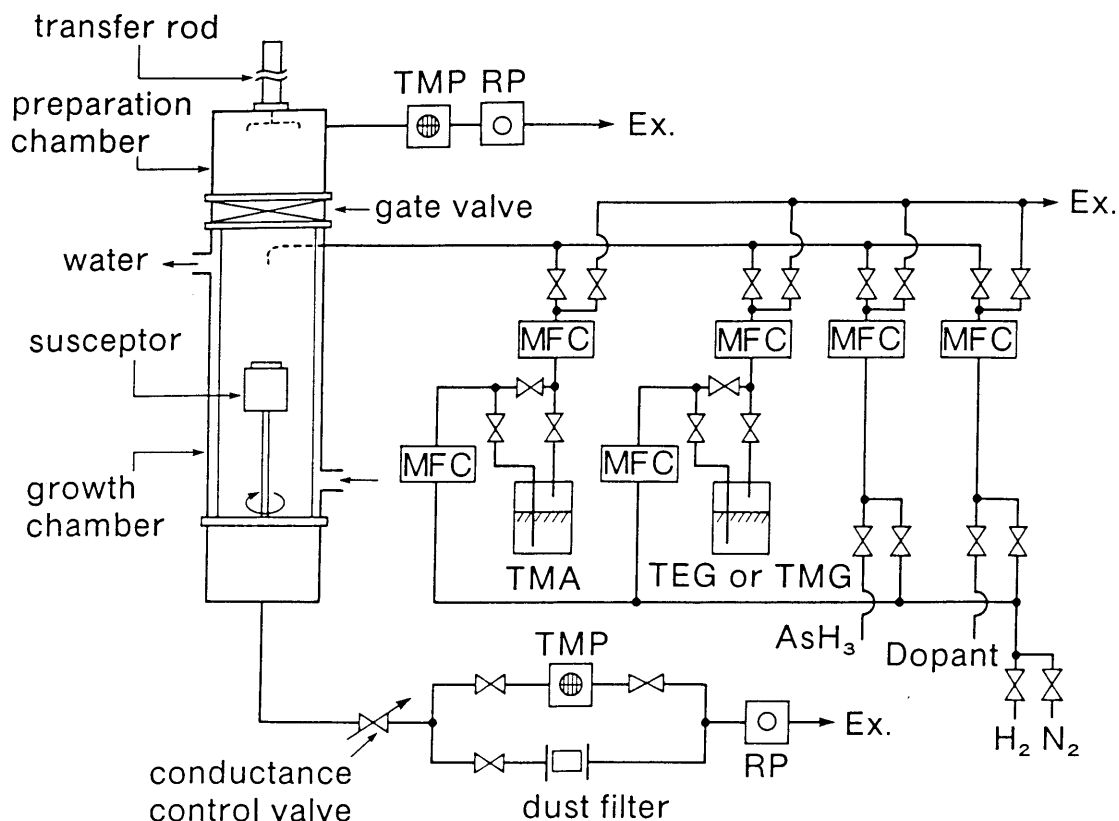


図2-5 改造後の低圧OMVPE装置の模式図

2-2-2 エピタキシャル成長条件

エピタキシャル成長は、(100)方位の半絶縁性Cr-OドープGaAs基板を用いて行った。成長用GaAs基板は装置にセットする前に、十分に脱脂洗浄した上で硫酸系のエッチング液($4\text{H}_2\text{SO}_4 : 1\text{H}_2\text{O}_2 : 1\text{H}_2\text{O}$)により 50°C で2分間の前処理を施し、表面加工層を取り除いた。基板を成長室のサセプターにセットしてから、昇温およびガス導入を行う前に成長室を少なくとも 1.5×10^{-6} Torr程度まで真空引きした。

40°C に保持したTEGをGa原料として用い、As原料には、高純度 H_2 で10%に希釈した AsH_3 ガスを用いた。なお、TEGが流れるガス配管は、テープヒーターで加熱し 40°C 以下にならないように保持されている。

有機金属原料の導入量は約 3.5×10^{-5} mol/minであり、トータルのガス流量は、原料ガスとは別系統の H_2 ガスにより300sccmの一定とした。成長温度は650°C、成長圧力0.1~20 Torr、V/Ⅲ比は1~30の範囲でアンドープエピタキシャル成長を行った。

2-2-3 エピタキシャル成長層評価方法

キャリア濃度およびホール移動度は、Van der Pauw法を用いて、ホール測定により求めた。また、光学的特性は室温および4.2Kのフォトルミネッセンス測定により評価した。フォトルミネッセンス測定の励起光源には波長514.5nmのアルゴンイオンレーザーを励起光強度約 $1\text{W}/\text{cm}^2$ として用いた。

2-3 実験結果と考察

2-3-1 電気的特性・光学的特性の成長圧力依存性

図2-6に液体窒素温度でのアンドープGaAsエピタキシャル層のキャリア濃度と移動度の成長圧力依存性を示す。V/Ⅲ比は20、成長温度は650°Cの一定値である。本実験で得られたエピタキシャル層は、全てn型の伝導型であり、キャリア濃度は $1 \sim 3 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$ のほぼ一定値を示す。移動度もあまり強い成長圧力依存性を持たず、 $3 \sim 5 \times 10^4 \text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ のほぼ一定値を示すが、5 Torr付近の圧力に最大値がある。この結果は、同じ装置を用いてTMGをGa原料として使用した実験結果と大きく異なっている。TMG-AsH₃系では、図2-7に示すようにV/Ⅲ比75、成長温度は同じく650°Cの条件で、n型の伝導型を示していたものが、圧力が下がるにつれてキャリア濃度が減少し、0.5 Torr付近でp/n反転が起きる¹⁾。さらに圧力を下げると、p型でキャリア濃度は増加する¹⁾。このように、TMG-AsH₃系が強い成長圧力依存性を示すのに対し、TEG-AsH₃系における電気特性の成長圧力依存性は非常に弱い。

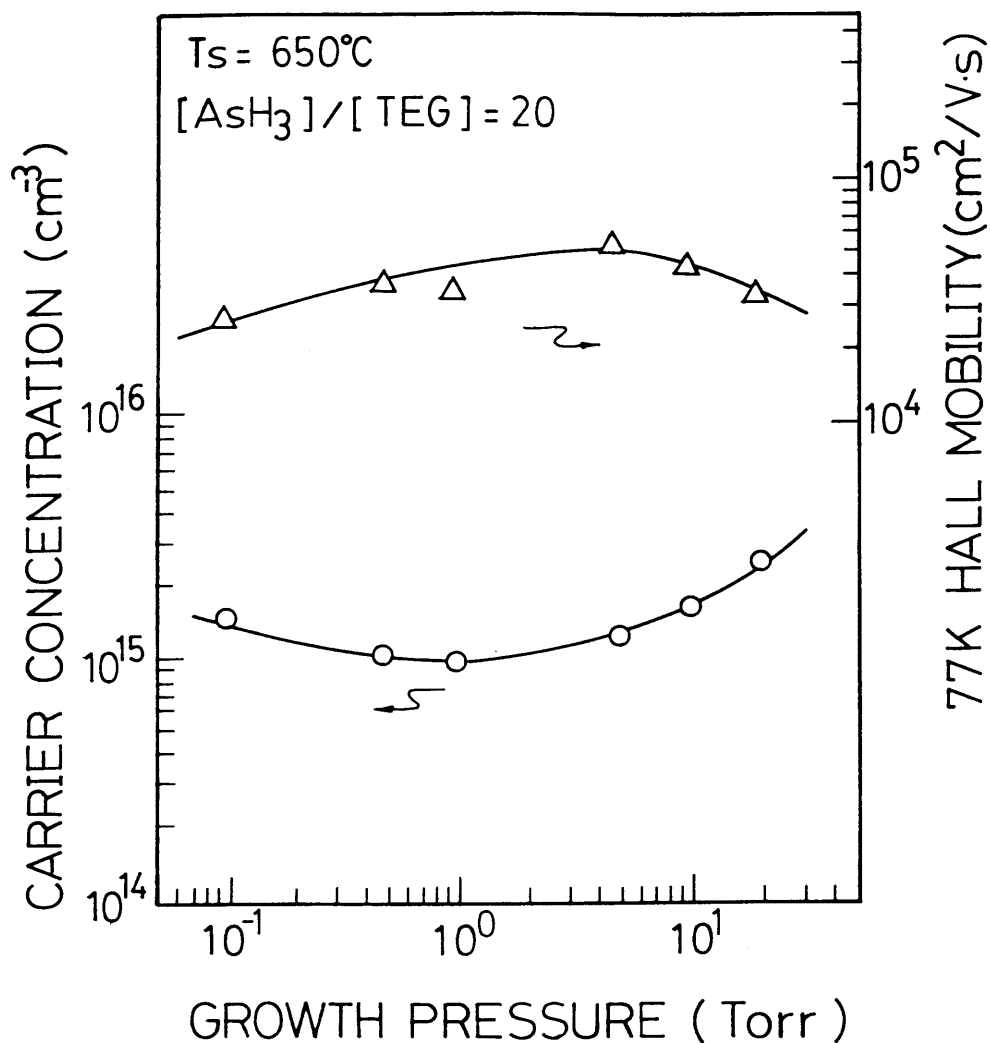


図2-6 TEG-AsH₃系におけるキャリア濃度と移動度の成長圧力依存性(77K)

図2-6と図2-7の比較においてV/Ⅲ比は20および75と異なっているが、この影響は小さく、TEGとTMGの違いがGaAs結晶特性の成長圧力依存性の差に対して本質的な影響を与えている。TMG-AsH₃系では、10 Torr前後の高圧力側でn型のGaAs結晶を得るには、70~100の比較的高いV/Ⅲ比が必要であり²⁾、この程度のV/Ⅲ比であれば図2-6と類似の成長圧力依存性を示すと考えられる。もし、TMG-AsH₃系で、

20前後の低V/Ⅲ比での成長圧力依存性を調べれば、図2-7の低圧力側領域のみの変化を示すであろう。すなわち、全ての圧力領域でp型結晶しか得られず、低圧力側でキャリア濃度が増加すると思われる。一方、TEG-AsH₃系では、後述するようにGaAs結晶特性のV/Ⅲ比依存性が極めて弱いため、20~75程度のV/Ⅲ比の範囲であれば、図2-6と同様の成長圧力依存性を示すと考えられる。

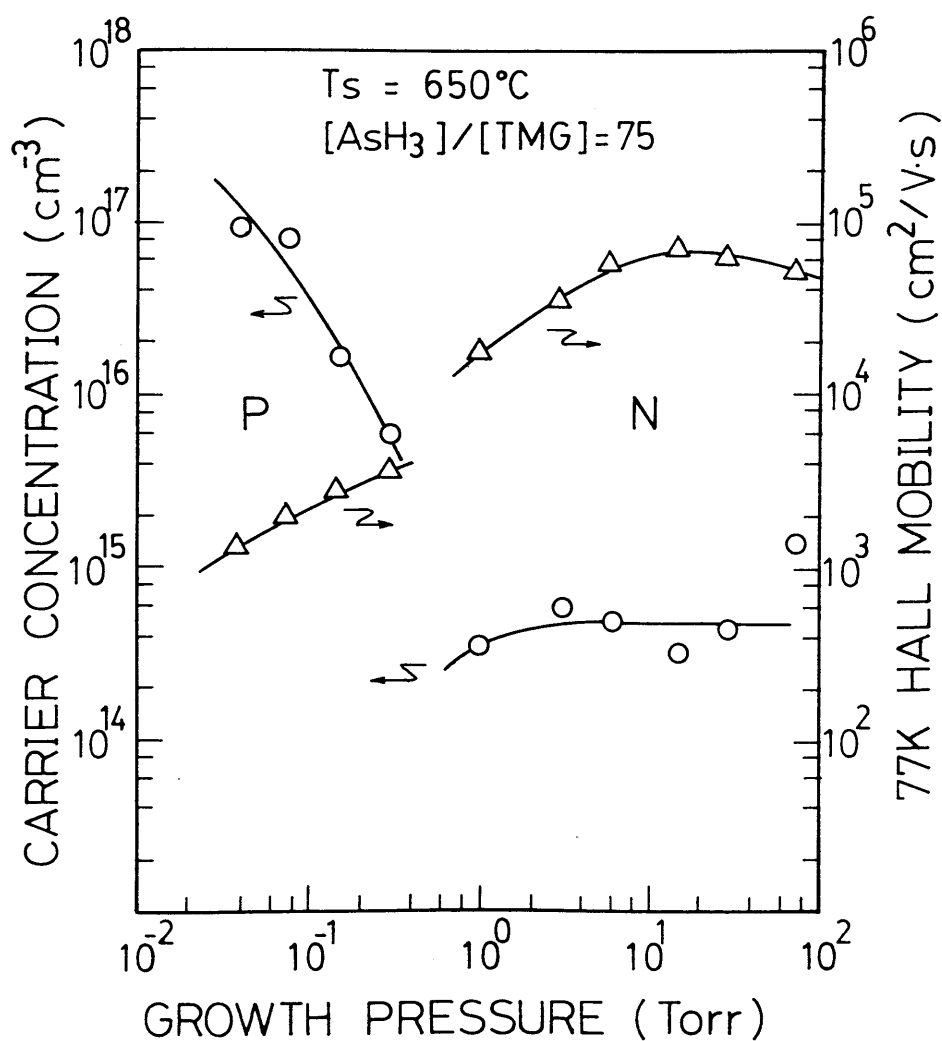


図2-7 TMG-AsH₃系におけるキャリア濃度と移動度の成長圧力依存性(77K)¹⁾

図2-8にV/Ⅲ比を20、成長圧力が0.1 Torr、0.5 Torr、5 TorrのときのアンドープGaAs結晶の液体He温度で測定したフォトルミネッセンススペクトルを示す。5 Torrでは、ドナーに束縛された励起子の発光が支配的で、Cアクセプターに起因する発光は弱い。しかし、成長圧力が下がるにつれて、励起子による発光強度は弱くなり、Cアクセプターによる発光が強くなってくる。

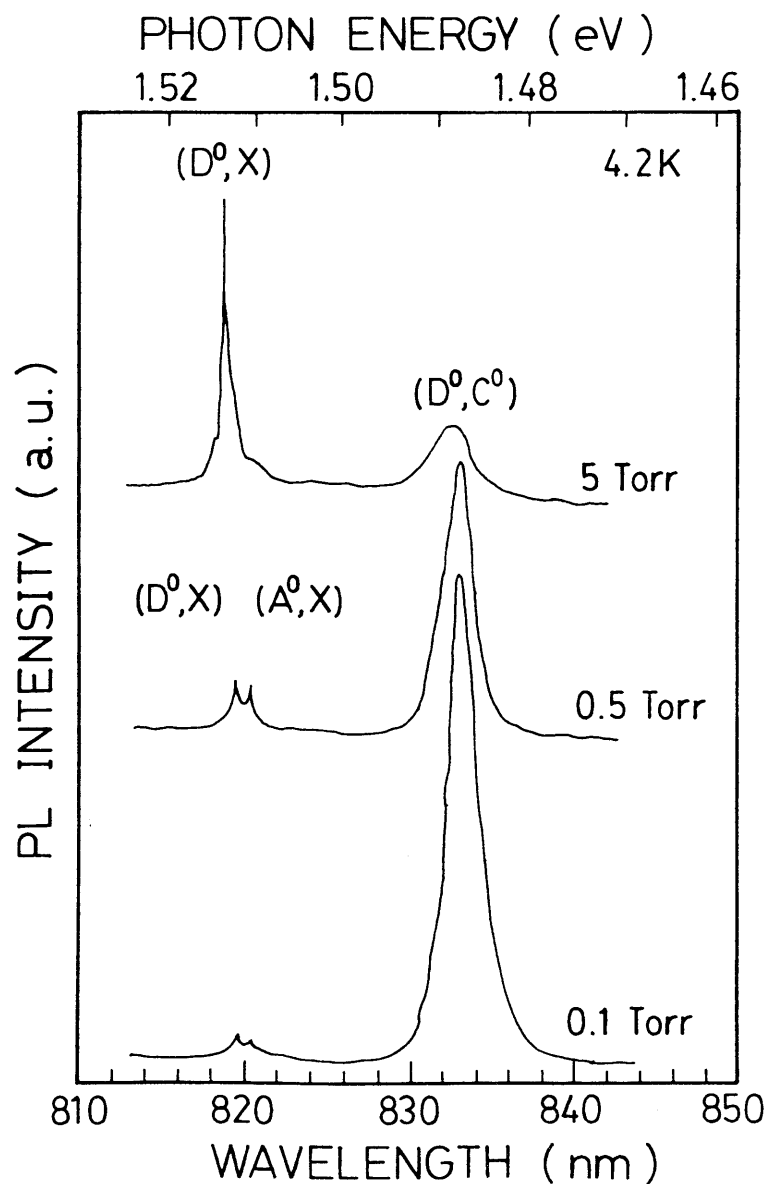


図2-8 TEG-AsH₃系における低温フォトルミネッセンススペクトルの成長圧力依存性

図2-8の結果は、図2-9に示すTMG-AsH₃系におけるフォトルミネッセンススペクトルの成長圧力に対する変化¹⁾とよく似ている。フォトルミネッセンススペクトルのみからC濃度の変化を判断するのは難しいが、やはりTEG-AsH₃系においても、成長圧力の低下につれてエピタキシャル結晶中へのCの取り込みが増加する傾向にあると考えられる。先に示した図2-6において77Kの移動度が低圧側で若干低下している。これは、低圧側でCの混入がやや増加することによる補償比のわずかな増大に対応

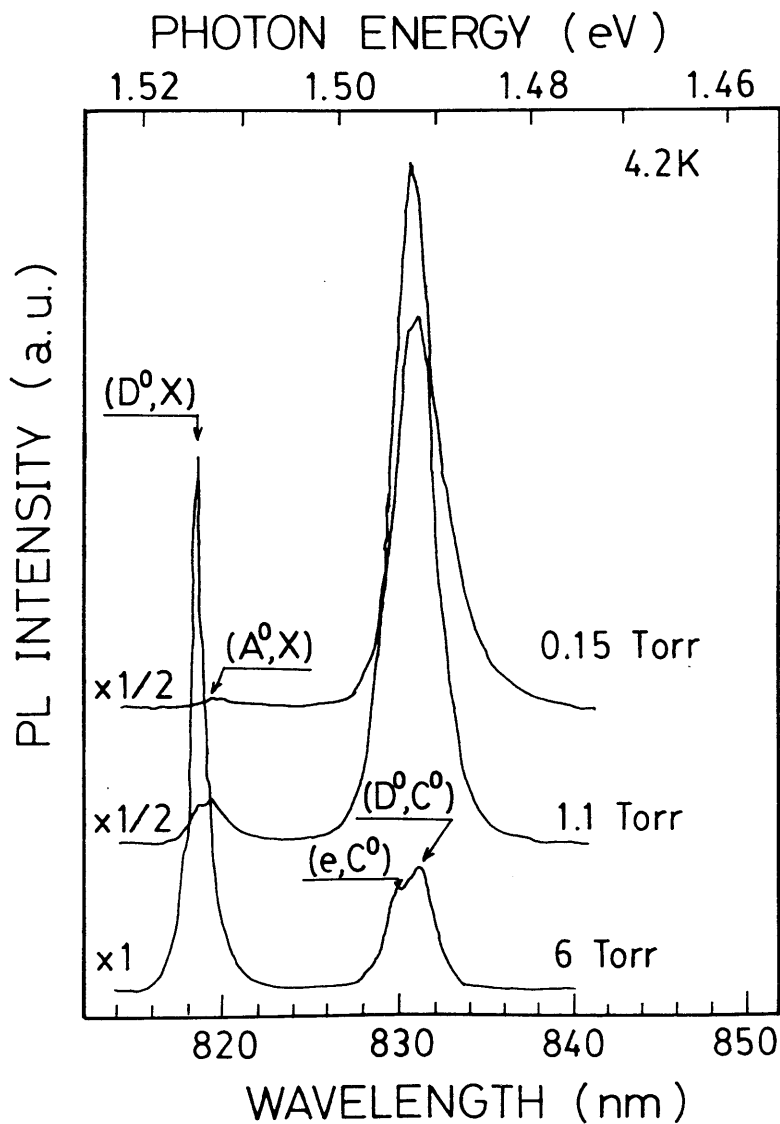


図2-9 TMG-AsH₃系における低温フォトルミネッセンススペクトルの成長圧力依存性¹⁾

していると考えられる。しかし、この移動度の低下はわずかなものであり、TMG-AsH₃系のような低圧側での急激なC濃度の増加ではない。TMG-AsH₃系が0.1 Torr付近の成長圧力でCの取り込みが激しくなりp型で 10^{16}cm^{-3} 台のキャリア濃度を示すのに対し、TEG-AsH₃系においては、n型で 10^{15}cm^{-3} 程度のキャリア濃度である。ここに示したフォトルミネッセンススペクトルから見ても、一般的に言われているように、p型GaAsの主たるアクセプターはCである。このCアクセプターに起因する発光は非常に強くなっているが、TEG-AsH₃系の電氣的に活性なC濃度は 10^{15}cm^{-3} 程度であり、TMG-AsH₃系よりずっと低いレベルにある。Cをp型ドーパントとして積極的に用いる場合以外は、TEGをⅢ族原料として用いる方が、C汚染の度合いは低く有利である。

2-3-2 電氣的特性・光学的特性のV/Ⅲ比依存性

図2-10に液体窒素温度でのアンドープGaAsのキャリア濃度と移動度のV/Ⅲ比依存性を示す。成長温度は650°C、成長圧力を10 Torrの一定とし、V/Ⅲ比を1~30の間で変化させた。この場合も、キャリア濃度および移動度ともにV/Ⅲ比に対してほとんど変化せず、キャリア濃度は $3\sim 4\times 10^{15}\text{cm}^{-3}$ 、移動度は $3\sim 5\times 10^4\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ のほぼ一定値となった。得られた結晶は全てn型の伝導型を示した。

この結果も、成長圧力依存性と同様に、TMG-AsH₃系で見られる強いV/Ⅲ比依存性とは著しく異なるものである。図2-11に示すように、TMG-AsH₃系ではV/Ⅲ比を下げると伝導型がn型からp型に変化するpn反転が生じる²⁾。

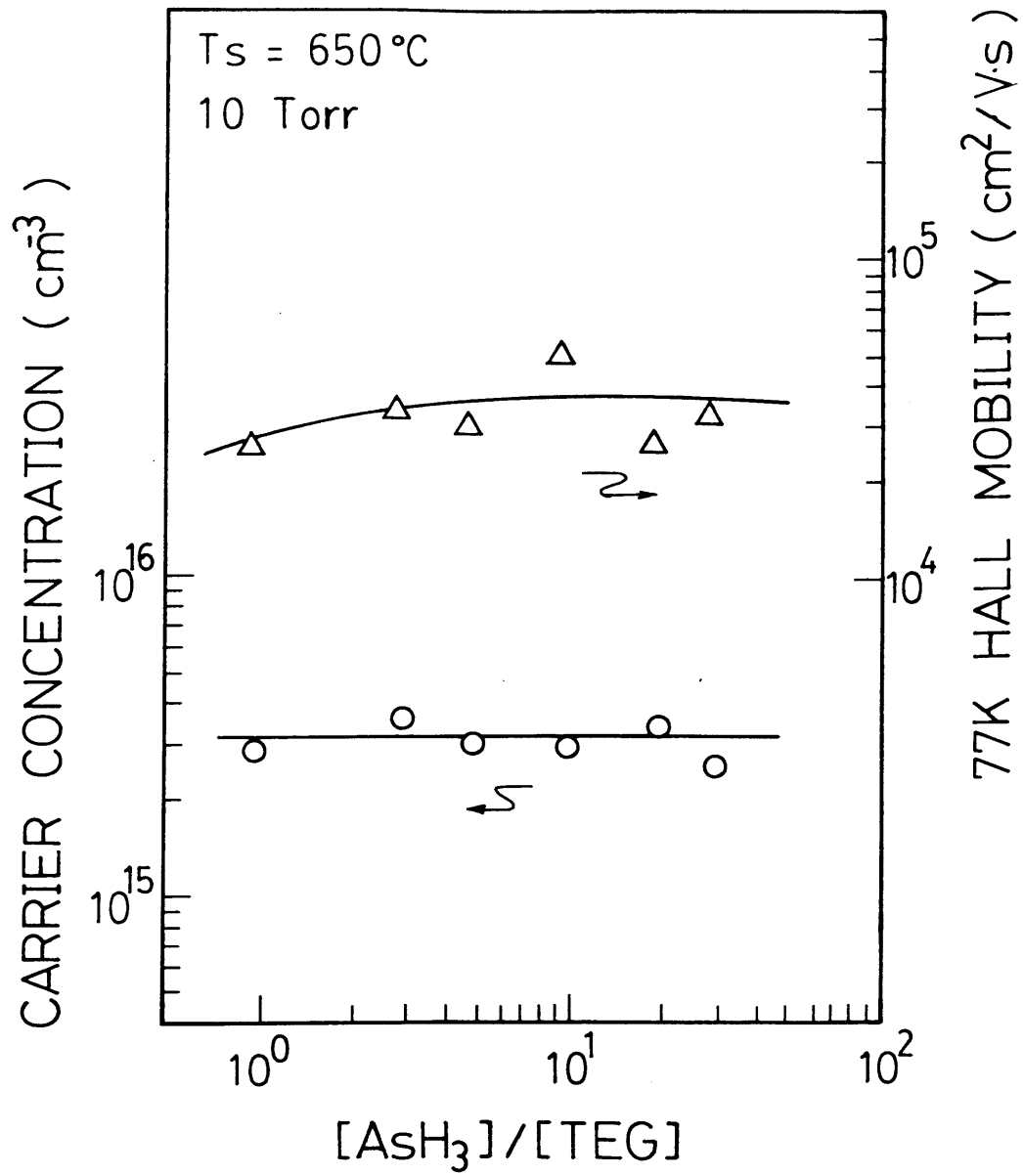


図2-10 TEG-AsH₃系におけるキャリア濃度と移動度のV/Ⅲ比依存性(77K)

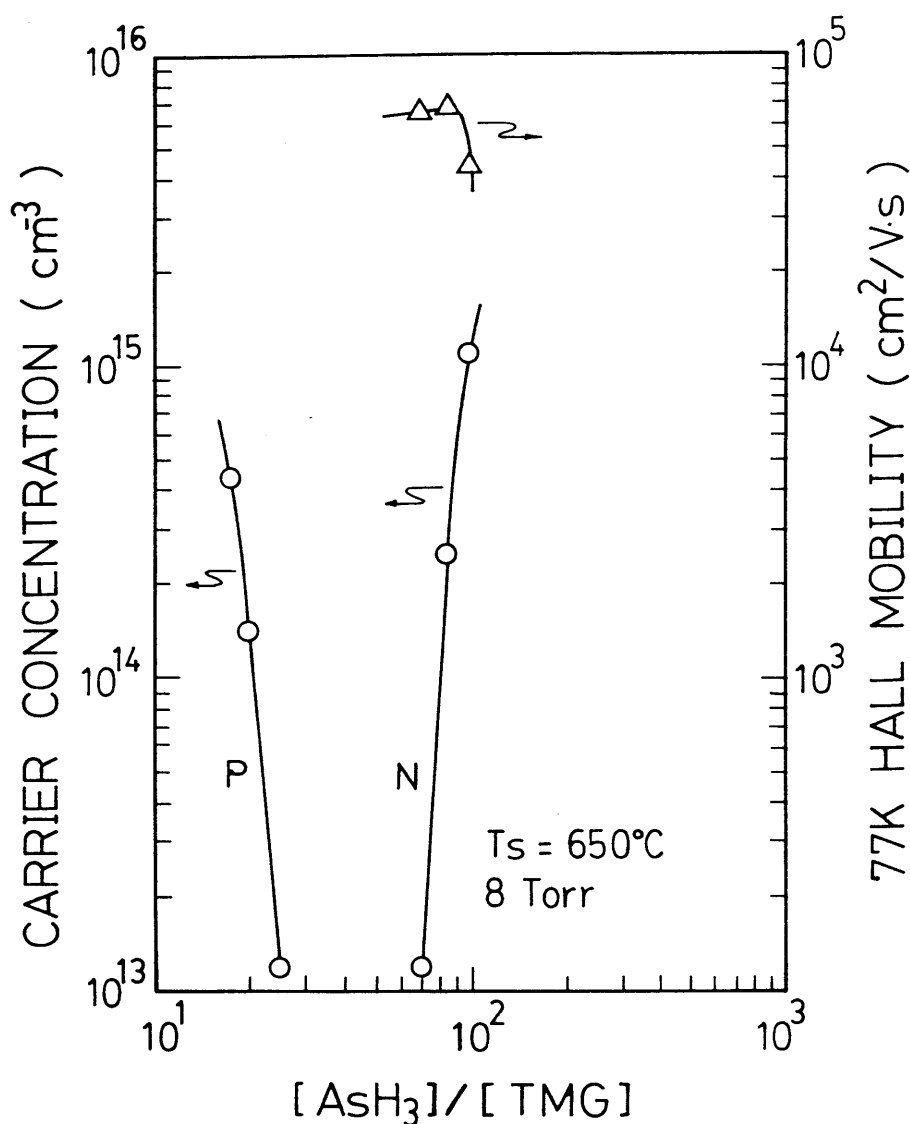
図2-11 TMG-AsH₃系におけるキャリア濃度と移動度のV/Ⅲ比依存性(77K)²⁾

図2-12は、成長圧力を10 Torrの一定で、V/Ⅲ比を3、10、30としたときのアンドープGaAsの液体He温度のフォトルミネッセンススペクトルである。この3つのスペクトルには大きな差は認められず、どれもドナーに束縛された励起子による発光が支配的で、Cアクセプターによる弱い発光が見られる。図2-13は、TMG-AsH₃系におけるフォトルミネッセンススペクトルのV/Ⅲ比依存性であり、TEG-AsH₃系とは異なり強いV/Ⅲ比依存性がある²⁾。V/Ⅲ比が下がるにつれて励起子による発光が弱く

なり、Cアクセプターによる発光が強くなる²⁾。また、束縛励起子による発光の中でもV/Ⅲ比が下がるにつれて、中性ドナーに束縛された励起子による発光が弱くなり、かわって、中性アクセプター束縛された励起子による発光が強くなる²⁾。先に述べた電気特性のV/Ⅲ比依存性を考え合わせると、TEG-AsH₃系を用いると少ないAsH₃の供給量(低V/Ⅲ比成長)でもCの結晶中への取り込みを少なくできる。

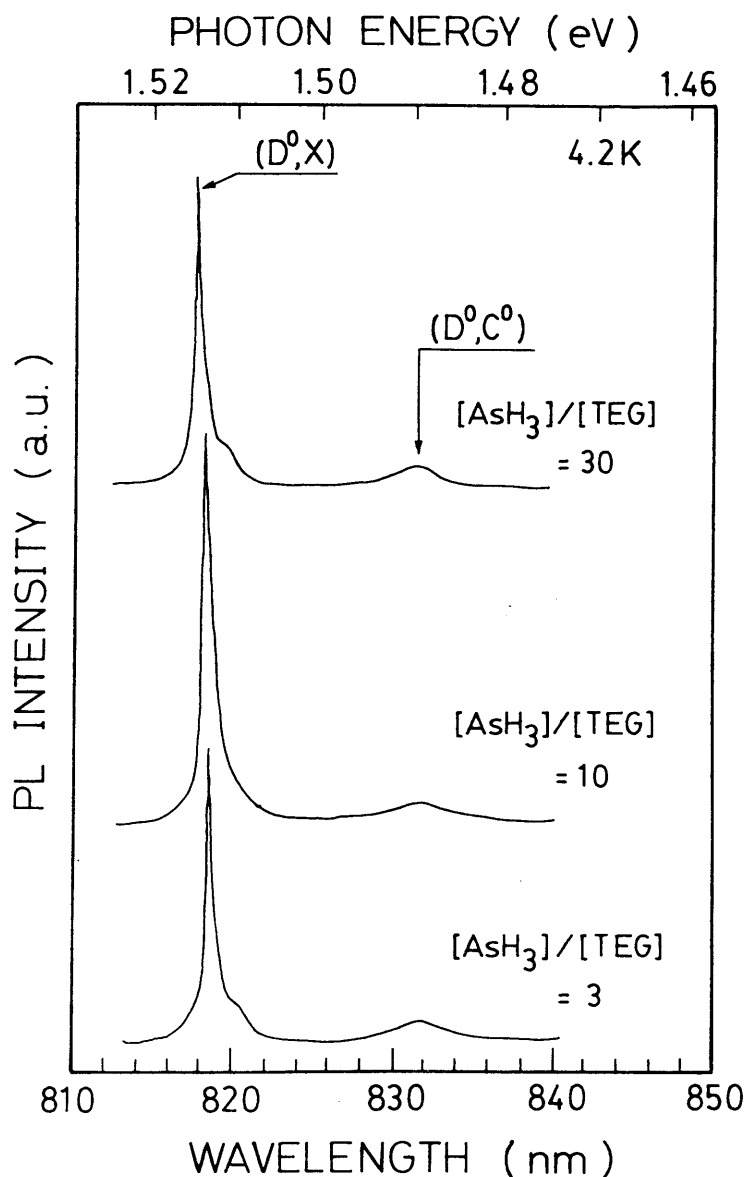


図2-12 TEG-AsH₃系における低温フォトルミネッセンススペクトルのV/Ⅲ比依存性

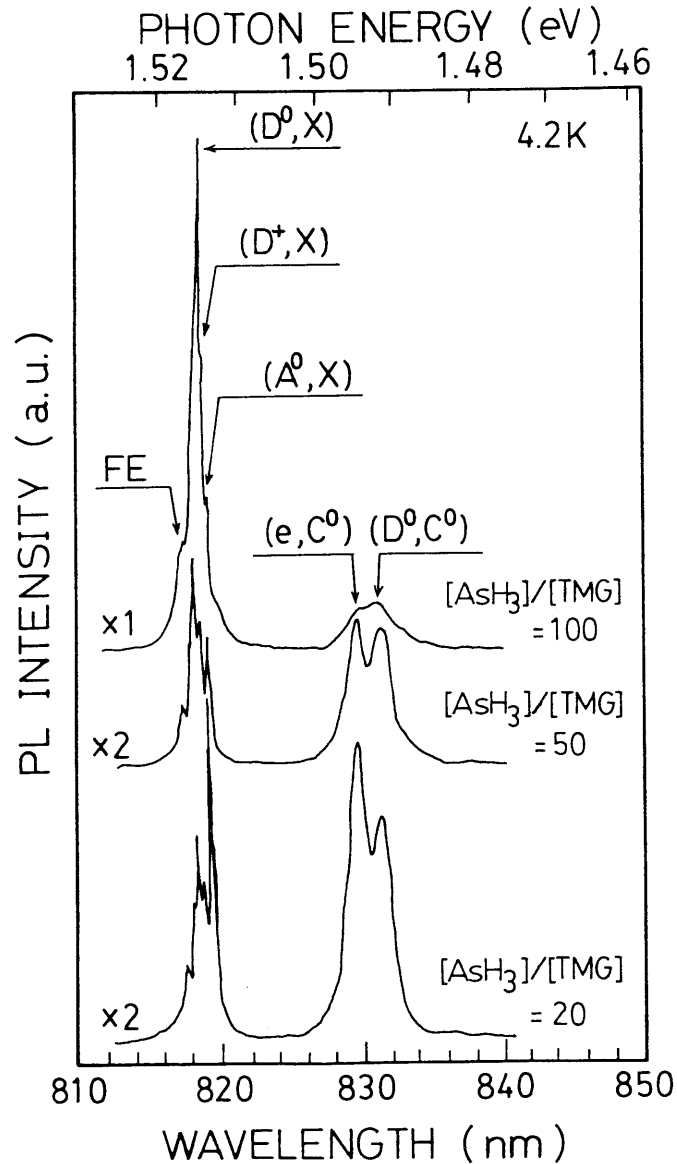


図2-13 TMG-AsH₃系における低温フォトルミネッセンススペクトルのV/Ⅲ比依存性²⁾

以上に述べてきたTEG-AsH₃系のアンドープGaAs成長における圧力依存性とV/Ⅲ比依存性をまとめ、TMG-AsH₃系の結果^{1,2)}と比較したものが表2-1である。両系の間には電気特性の成長圧力依存性およびV/Ⅲ比依存性に大きな差が認められることから、主なp型残留不純物であるCの取り込み機構に大きな違いが存在すると考えられる。この点については次節のガス分析の結果から検討を加える。

表2-1 アンドープGaAs成長におけるTEG-AsH₃系とTMG-AsH₃系^{1,2)}の比較

	成長圧力依存性	V/Ⅲ比依存性
TEG-AsH ₃ 系	(1)電気特性の成長圧力依存性は弱く、77Kで、 $n=1\sim2\times10^{15}\text{cm}^{-3}$ 、 $\mu=3\sim5\times10^4\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ のほぼ一定値をとる。 (2)PLスペクトルは低圧力側でCアクセプター発光強度が強くなるが、C取込みはTMG系ほど激しくならない。	(1)電気特性のV/Ⅲ比依存性は弱く、77Kで、 $n=2\sim3\times10^{15}\text{cm}^{-3}$ 、 $\mu=3\sim4\times10^4\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ のほぼ一定値をとる。 (2)PLスペクトルはV/Ⅲ比に対して変化しない。
TMG-AsH ₃ 系	(1)成長圧力依存性は極めて強く、pn反転が生じる。 (2)PLスペクトルも、低圧力側でCアクセプター発光強度が強くなる。	(1)V/Ⅲ比依存性は極めて強く、pn反転が生じる。 (2)PLスペクトルも、低V/Ⅲ比側でCアクセプター発光強度が強くなる。

TEG-AsH₃系は、おそらくTEG自身の純度が不十分であるため、本実験の範囲でアンドープ結晶の純度がn型で 10^{15}cm^{-3} 台とTMG-AsH₃系に比べて1桁程度悪いが、原料純度の問題であり、本質的な課題ではないであろう。このn型不純物とp型不純物であるCとの補償によりアンドープ結晶の電気特性が決定される。そのため、TEGの純度向上により成長した結晶中のn型残留不純物濃度が低減されると、本研究で述べた結果と異なる成長条件依存性が現れる可能性がある。しかしながら、本研究で得られた結果から考えて、TEG-AsH₃系は低圧力および低V/Ⅲ比成長においてもC汚染の度合いが弱いため高純度結晶が比較的容易に得られる可能性が高い。また、毒性の強いAsH₃使用量を減少できる可能性も高いので、OMVPE法の工業化にあたっては、TEGの活用が有効である。

前述のTEG中の不純物として、Siが有機金属化合物の形で混入していると言われている¹⁰⁾。本研究で使用したTEGにも原料メーカーの分析値で、TMGよりも高濃度

の数ppmのSiが検出されている。おそらくアンドープGaAs中の残留ドナーの主たるものは、このSiが原因と思われるが、結晶中への取り込み機構も不明であり、現段階では、はっきりしない。

2-3-3 エピタキシャル成長時の反応ガス分析

ここでは、TEG-AsH₃系とTMG-AsH₃系の両方について、成長時の反応ガスの質量分析の結果を述べ、主なp型残留不純物であるCの取り込み機構について検討する。

2-3-3-1 TEG-AsH₃系のガス分析

図2-14は、TEG-AsH₃系のアンドープエピタキシャル成長時の反応ガスを四重極質量分析計で測定したマススペクトルである。V/Ⅲ比を20、成長温度650℃、成長圧力が0.05 Torr、0.5 Torr、5 Torrのときの各スペクトルを示している。質量数30付近に成長時の反応により生じたと考えられるC₂H_nのピークと質量数75付近にAsH₃に関連したピークが、圧力に関係なく認められる。圧力が低くなるとAsと炭化水素の化合物(As·C₂H₅、As·(C₂H₅)₂)が現れる。これらの生成には、TEGの熱分解により生じたエチルラジカル(·C₂H₅)が関与していると考えられる。さらに、Asとメチルラジカル(·CH₃)との化合物(As·CH₃)の生成も認められる。

図2-15は、成長圧力の効果を明確にするため、AsH₃と炭化水素のピーク強度をH₂のマスピーク強度で規格化して、成長圧力に対してプロットしたものである。AsH₃濃度に比例するAsH⁺のピーク強度は、成長圧力の低下に伴って増加し1 Torr付近で飽和している。このことは、AsH₃の分解が成長圧力の減少につれて充分でなくなり、未分解のAsH₃が増えることを示している。図2-3で、1 Torr付近を境として低圧側では、サセプターから基板への熱伝導が少なくなり、よりサセプター温度を

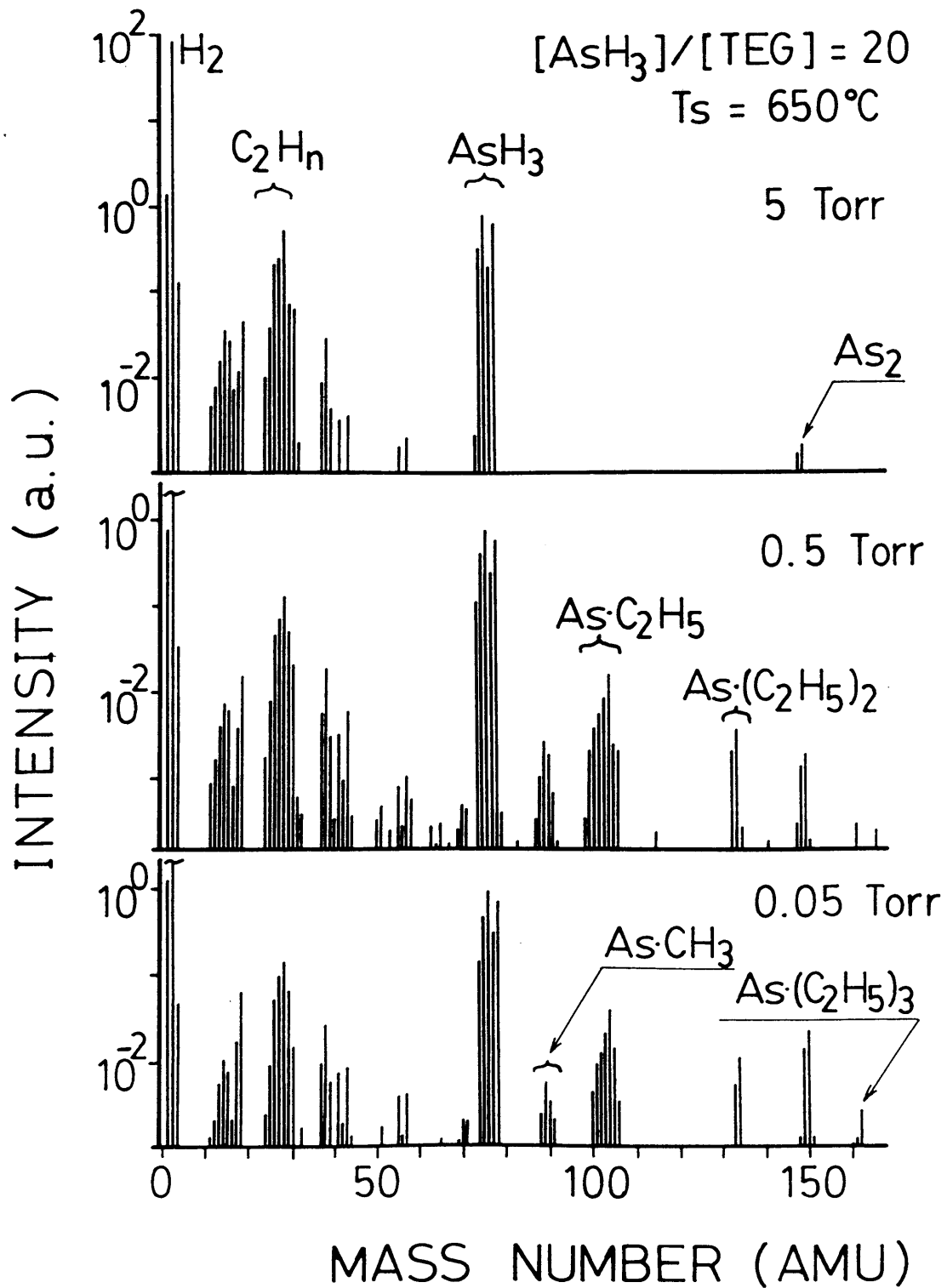


図2-14 TEG-AsH₃系における成長中の成長室内反応ガスのマススペクトル

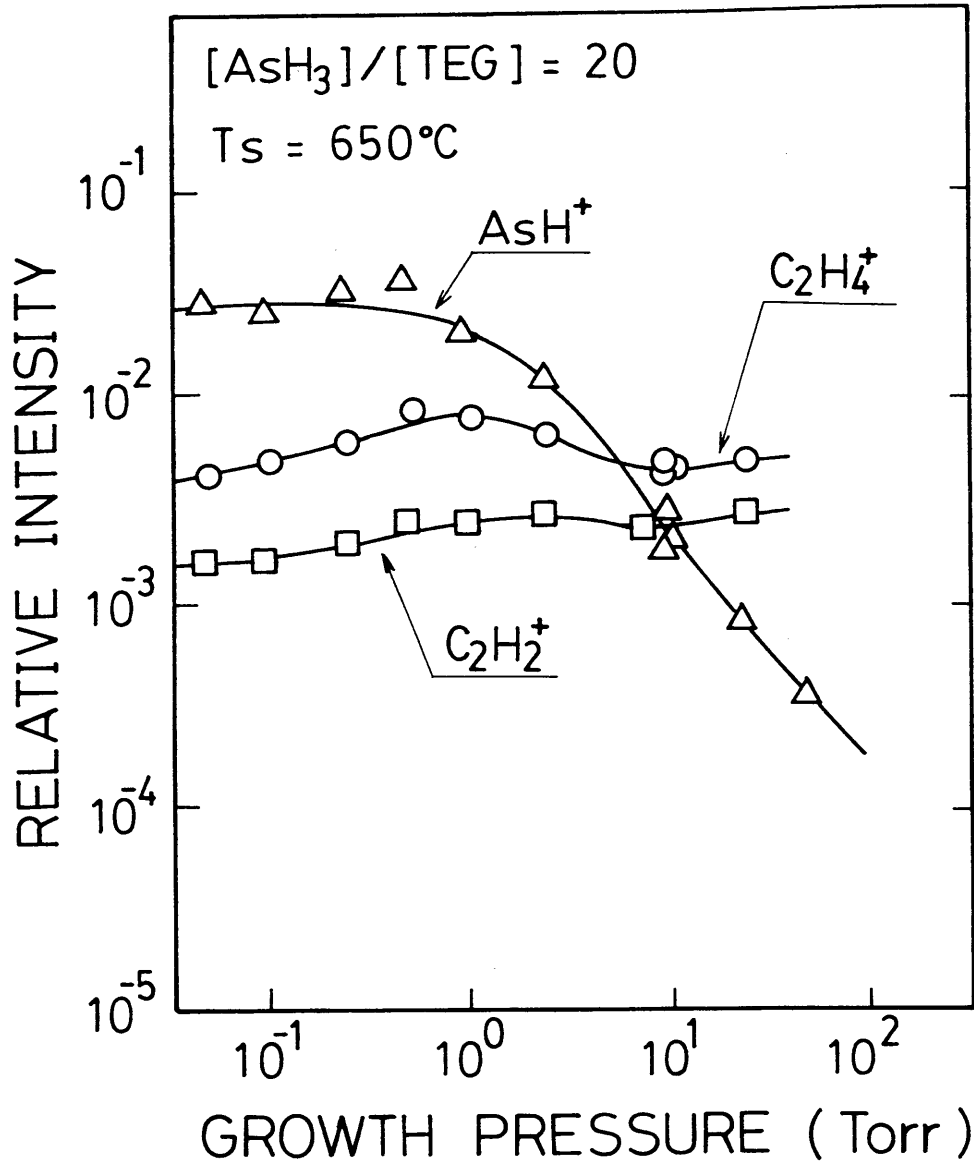


図2-15 TEG- AsH_3 系における炭化水素と AsH_3 のマスパーク強度の成長圧力依存性

上げないと基板温度が上がらなくなると説明した。このことから、圧力が低下すると熱せられたサセプターからの熱伝導が充分でなくなり、基板表面または気相中に存在する AsH_3 の分解効率が低下するものと考えられる。したがって、低圧力下では、実効的なV/Ⅲ比が減少していると思われる。

一方、 C_2H_4^+ や C_2H_2^+ のピーク強度は成長圧力の低下に対してやや減少傾向は見られるものの、大きな変化は認められず、TEG- AsH_3 系においては、安定な炭化水

素の生成は成長圧力に対しあまり依存しないと考えられる。TEG-AsH₃系の大気圧成長では、β-エリミネーション反応¹⁶⁾がTEGの主な分解反応であり、C₂H₄が生成されるといわれている¹⁴⁾。C₂H_nのピーク群には、このC₂H₄やC₂H₂、C₂H₆等が含まれており、これらのマスピークがたし合わされているものと考えられる。これらの各炭化水素生成に関する詳細な解析も、筆者らのグループで行われ、生成する主な炭化水素の種類が成長圧力に応じて変化することが判明している¹⁹⁾。すなわち、TEG-AsH₃系では、成長圧力により生成する炭化水素は異なっているが、低圧力下の成長でもその生成量は、つぎに述べるTMG-AsH₃系ほど大きく減少することはない。このことが、低圧力下でのCのGaAs結晶中への取り込みを抑えている大きな要因になっていると考えられる。

図2-16は、以上に述べたガス分析の結果から推定されるTEG-AsH₃系の成長時の反応の状況をまとめたものである。出発原料であるTEGはβ-エリミネーション反応によるC₂H₄の生成および熱分解による・C₂H₅の生成や・CH₃の生成を伴ってGaとなる。・CH₃の生成機構ははっきりしないが、・C₂H₅等が関与するラジカル反応により生成されるものと考えられる。もう一方の原料であるAsH₃はH原子を発生しつつ熱分解する。・C₂H₅や・CH₃がAsH₃やその分解生成物(AsH₂, As₄等)と反応してAs・C₂H₅、As・(C₂H₅)₂、As・CH₃等のAsと炭化水素の化合物が発生する。これらのAs-炭化水素化合物の生成は低成長圧力時に顕著となる。また、安定な炭化水素の生成に関しては、β-エリミネーション反応によるC₂H₄の生成以外に、・C₂H₅とAsH₃からのH原子が反応するC₂H₆の生成やラジカル反応によると思われるC₂H₂の生成等が考えられ、後述するTMG-AsH₃系に比べて、多様な炭化水素形成の反応経路がある。このことが、低圧力下の成長においても炭化水素の生成量がそれほど減少しない大きな要因であり、その結果としてGaAs結晶中へのC混入が少なくなっているのであろう。さ

らに、As-炭化水素化合物の生成もGaAs結晶中へのC混入を減少させるという点では、有効な作用を持っている可能性があるが、現状の実験データからは判断できない。

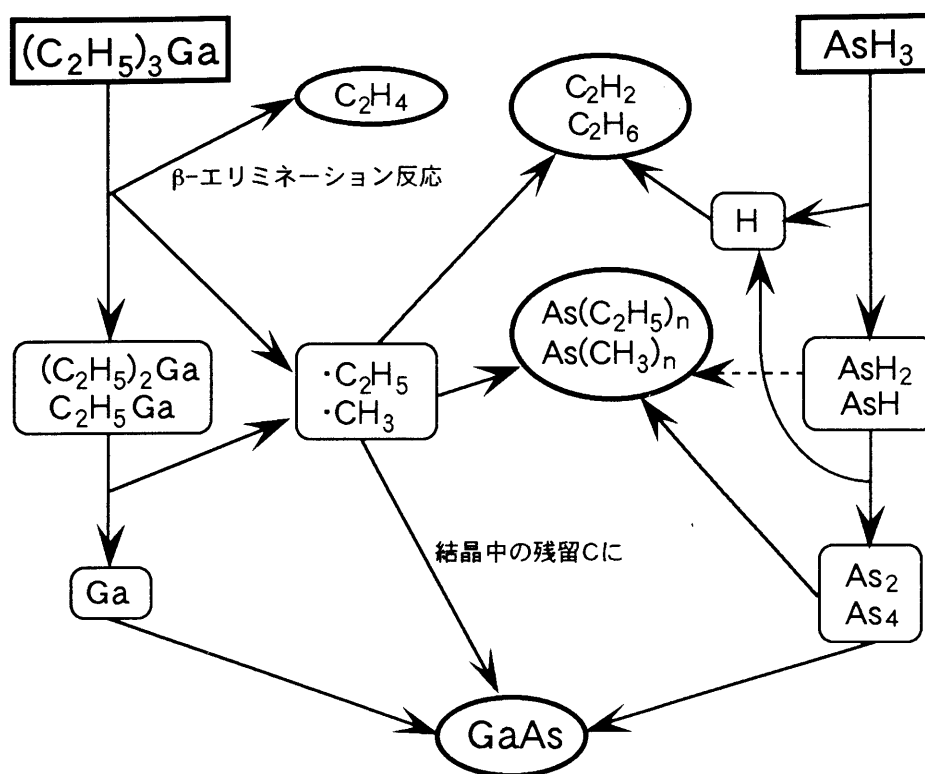


図2-16 TEG-AsH₃系における成長時の反応

これらの反応が気相中で生じるのか、基板表面で生じるのかという問題は興味ある点であるが、現在のところ、これを明確にするデータはない。もし、熱分解が気相中で完全に進行してしまいGaやAsが基板表面に降り積もるようなものであれば、基板表面の一部をマスクした選択成長時には、MBE法のようにマスク上にGaAsの多結晶が析出するはずである。しかし、実験事実としては、筆者らの研究グループで確認したように、10 TorrのTMG-AsH₃系では、マスク上に析出することではなくGaAsが露出している部分にのみエピタキシャル成長が起きるという良好な選択性が得られる²⁰⁾。この点から、気相中の反応もある程度存在するが、基板表面の反応がより重要な役割を果たしていると考えられる。

2-3-3-2 TMG-AsH₃系のガス分析

TMG-AsH₃系における反応ガスの質量分析結果を図2-17、2-18に示す。ここでは、TEG-AsH₃系と条件を合わせるため、V/Ⅲ比をエピタキシャル層特性の成長圧力依存性を実験した75ではなく20としている。

図2-17は、成長圧力0.1 Torrでのマススペクトルである。TMGの分解で生じたCH₄に関連するピーク、AsH₃およびその分解生成物である金属Asに関連するピークがある。TEG-AsH₃系と同様に、Asと炭化水素との化合物(As(CH₃)_n、As₂·(CH₃)_n)も認められ、これらは低圧側で生成が顕著となる。

図2-18は、H₂のマスピーク強度で規格化したAsH₃とCH₄のピーク強度の成長圧力依存性を示す。AsH⁺ピーク強度は、TEG-AsH₃系と同じく圧力の低下につれて1 Torr付近まで増大し、未分解のAsH₃が増えている。したがって、TMG-AsH₃系における1 Torr付近までの成長圧力低下に伴う電氣的・光学的特性の変化は、AsH₃の分

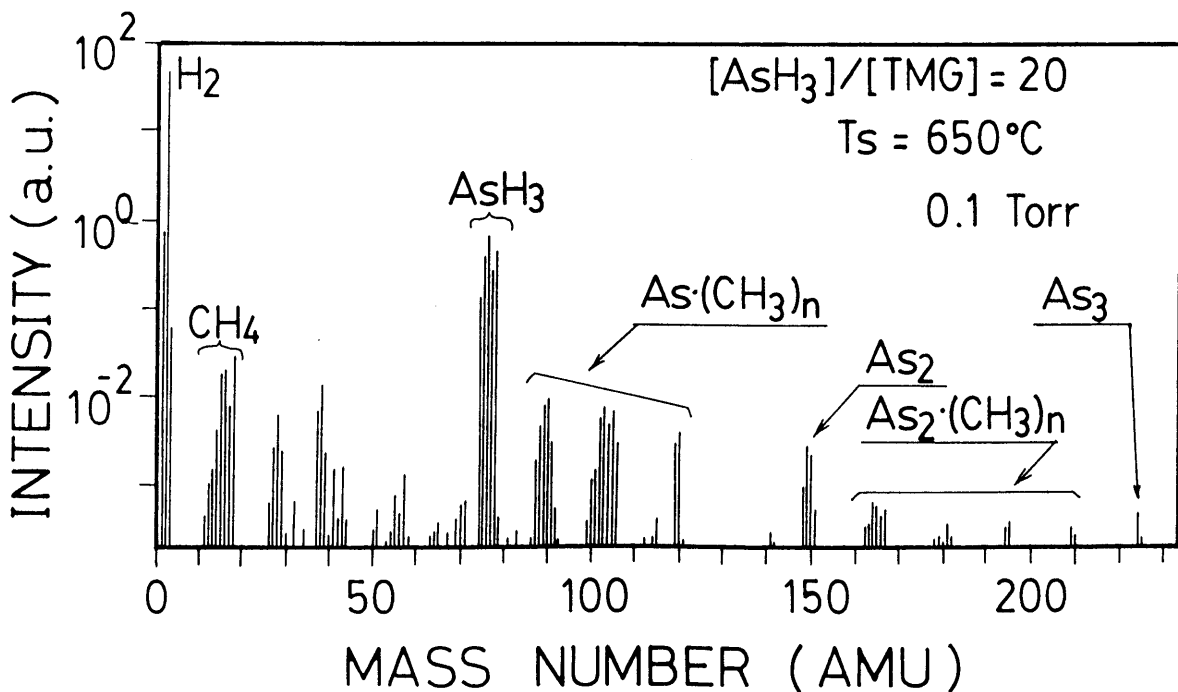


図2-17 TMG-AsH₃系における成長中の成長室内反応ガスのマススペクトル

解効率の低下による実効的なV/Ⅲ比の低下による効果が強く影響していると考えられる。また、 CH_4 に関連した CH_3^+ のピーク強度は、圧力が0.1 Torr以下でほぼ1桁近く減少している。この現象は、低圧力下において安定な炭化水素である CH_4 の生成が少なくなっていることを示している。この点と、先に述べたようにTMG- AsH_3 系では、成長圧力の低下につれて結晶中に取り込まれるC量が増加することを考え合わせると、Cの結晶中への取り込みに対し安定な炭化水素の生成がやはり重要な役割を果たしている。TMGが熱分解して生じた $\cdot\text{CH}_3$ は、 AsH_3 が分解して生じたH原子と反応して安定な CH_4 となると考えられる。1 Torr以下の圧力では、 AsH_3 からのH

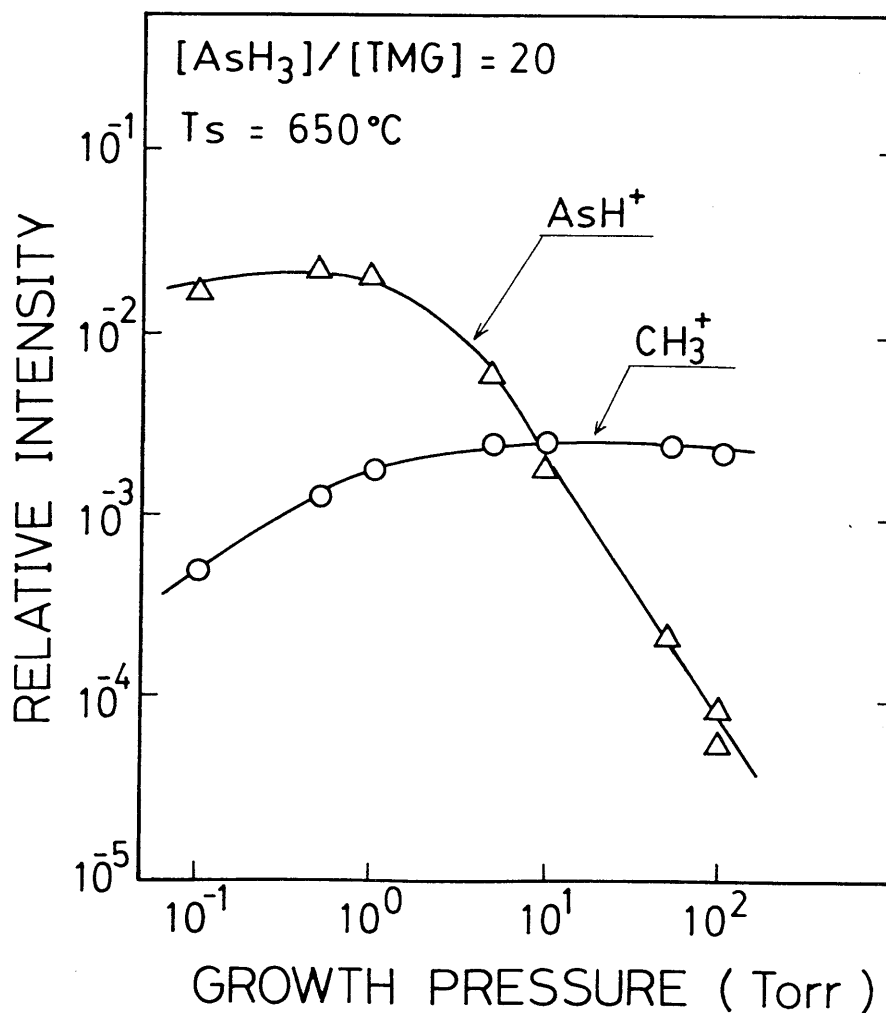


図2-18 TMG- AsH_3 系における炭化水素と AsH_3 のマスピーク強度の成長圧力依存性

原子の供給が充分でないため多量の $\cdot\text{CH}_3$ が発生し、その一部が AsH_3 またはその分解生成物と反応してAsと炭化水素の化合物を形成するものと考えられる。

KuechとVeuhoffは、 CH_n ラジカルは成長表面のAs原子に強く吸着し、この CH_n ラジカルがGaAs結晶中の残留Cとなるというモデルを提案している¹⁷⁾。このモデルにしたがって、一部の $\cdot\text{CH}_3$ がGaAs表面に吸着し結晶中に取り込まれるとすれば、一応定性的に実験結果を説明できる。TMG- AsH_3 系の低圧力下の成長においては、 AsH_3 のクラッキングやH原子の供給などにより安定な炭化水素 CH_4 の生成を促進するような方法が残留C量低減に有効であろう。

図2-19は、TMG- AsH_3 系の低圧力下の成長において推定される反応の状況をまとめたものである。出発原料であるTMGは $\cdot\text{CH}_3$ の生成を行いながらGaとなり、もう

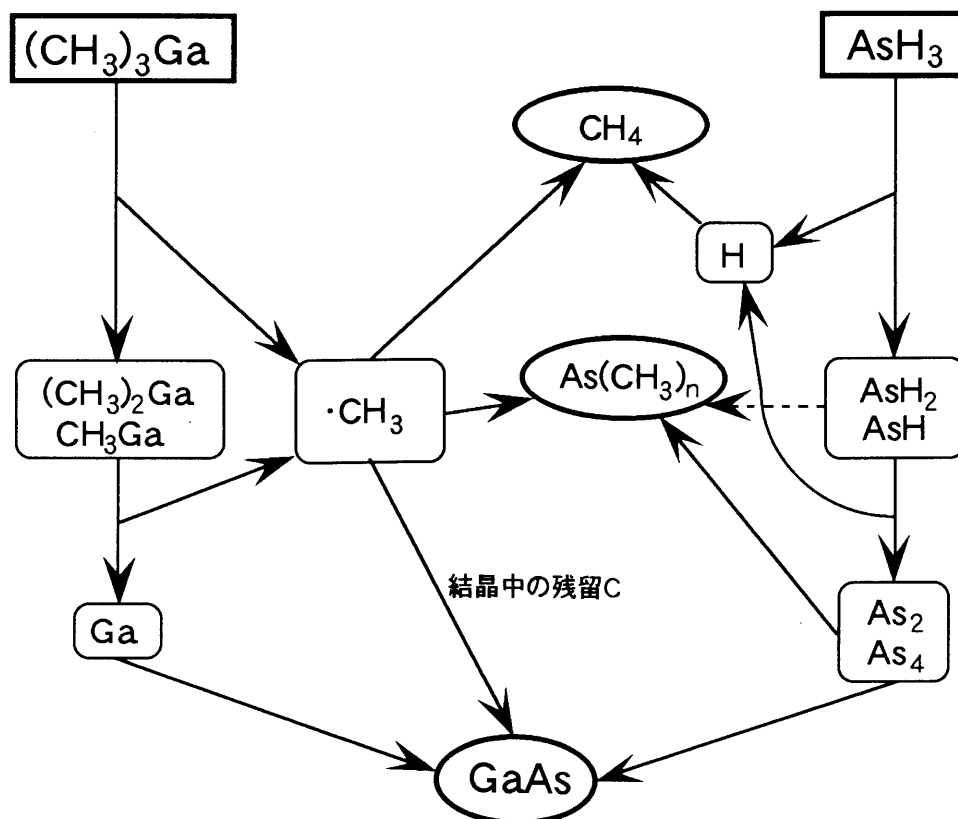


図2-19 TMG- AsH_3 系における成長時の反応

一方の AsH_3 はH原子を発生しつつ熱分解する。 $\cdot\text{CH}_3$ が AsH_3 の分解生成物($\text{AsH}_2, \text{As}_4$ 等)と反応して $\text{As}\cdot\text{CH}_3$ 、 $\text{As}\cdot(\text{CH}_3)_2$ 等のAsと炭化水素の化合物が発生する。これらのAs-炭化水素化合物の生成は、TEG- AsH_3 系と同様に低成長圧力時に顕著となる。安定な炭化水素の生成に関しては、TEG- AsH_3 系における β -エリミネーション反応による C_2H_4 の生成、 $\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ と AsH_3 からのH原子が反応する C_2H_6 の生成等の複数の炭化水素形成の反応経路は考えられず、おそらく $\cdot\text{CH}_3$ と AsH_3 からのH原子が CH_4 を生成する反応のみである。この点がTMG- AsH_3 系の低圧力成長におけるGaAs結晶へのC汚染の激しさにつながっているのであろう。

2-4 まとめ

TEG- AsH_3 系を用いたアンドープGaAsエピタキシャル成長と評価、およびTEG- AsH_3 ・TMG- AsH_3 両系の反応ガスの質量分析を行い以下のような結果を得た。

- (1) TEG- AsH_3 系で成長したアンドープGaAs結晶の電気特性は、TMG- AsH_3 系とは大きく異なり、成長圧力やV/Ⅲ比に強く依存することはなく、ほぼ一定の特性を示した。すなわち、得られたGaAs結晶の伝導型は全てn型であり、液体窒素温度で $1\sim 3 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$ のキャリア濃度および $3\sim 4 \times 10^4 \text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ の移動度であった。純度としては、まだTMG- AsH_3 系よりも劣ってはいるが、TEGを用いる方が成長条件に強く依存せず比較的容易に同じ特性を持つエピタキシャル層を得ることができ、工業的に有用な原料である。
- (2) TEG- AsH_3 系を用いたアンドープGaAsエピタキシャル結晶の液体He温度でのフォトルミネッセンス測定では、束縛励起子による発光とCアクセプターによる発光が観察された。TMG- AsH_3 系と異なり10 Torrの圧力でV/Ⅲ比を変化させてもスペクトルには大きな変化は認められなかった。一方、成長圧力を減

少させるとCアクセプターの発光が強くなっており、1 Torr付近より低い圧力領域での成長では、TMG-AsH₃系ほど激しくはないものの、ある程度Cの取り込みが増加している。

- (3) 四重極質量分析計を用いてエピタキシャル成長時の反応ガスの分析を行ったところ、TEG-AsH₃系では安定な炭化水素の生成が成長圧力に強く依存せずほぼ一定であること、TMG-AsH₃系では、安定な炭化水素であるCH₄の生成が1 Torr以下で大きく減少することが分かった。アンドープエピタキシャル結晶の特性との対応から、安定な炭化水素の生成が結晶中へのC取り込みを抑えるのに重要な役割を果たしていることが明かとなった。また、TEG-AsH₃系とTMG-AsH₃系ともに、1 Torr付近より低い成長圧力において、Asと炭化水素の化合物の生成が認められた。これらの生成については、TMGやTEGの熱分解で生じたCH₃ラジカルやC₂H₅ラジカルが関与していると考えられる。

[参考文献]

- 1) S. Takagishi and H. Mori: Jpn. J. Appl. Phys. 22(1983)L795.
- 2) S. Takagishi and H. Mori: Jpn. J. Appl. Phys. 23(1984)L100.
- 3) F.T.J. Smith: J. Cryst. Growth 67(1984)573.
- 4) Y. Seki, K. Tanno, K. Iida and E. Ichiki: J. Electrochem. Soc. 122(1975)1108.
- 5) R. Bhat, P. O'Conner, H. Temkin, R. Dingle and V.G. Keramidas: Proc. 9th Intern. Symp. on GaAs and Related Compounds, Oiso, 1981, Inst. Phys. Conf. Ser. 63(Inst. Phys., London-Bristol, 1982)p.101.
- 6) P. Norris, J. Black, S. Zemon and G. Lambert: J. Cryst. Growth 68(1984)437.
- 7) D.H. Reep and S.K. Ghandhi: J. Electrochem. Soc. 131(1984)2697.
- 8) N. Kobayashi and T. Fukui: Electron. Lett. 20(1984)887.
- 9) N. Kobayashi and T. Makimoto: Jpn. J. Appl. Phys. 24(1985)L824.
- 10) T.F. Kuech and R. Potemski: Appl. Phys. Lett. 47(1985)821.
- 11) M.R. Leys and H. Veeneliet: J. Cryst. Growth 55(1981)145.
- 12) J. Nishizawa and T. Kurabayashi: J. Electrochem. Soc. 130(1983)413.
- 13) J.E. Butler, N. Bottka, R.S. Sillmon and D.K. Gaskill: J. Cryst. Growth 77(1986)163.
- 14) M. Yoshida, H. Watanabe and F. Uesugi: J. Electrochem. Soc. 132(1985)677.
- 15) D.W. Squire, C.S. Dulcey and M.C. Lin: J. Vac. Sci. & Technol. B3(1985)1513.
- 16) M.E. O'Neil and K. Wade: in Comprehensive Organometallic Chemistry, Eds. G. Wilkinson, F.G.A. Stone and E.W. Abel (Pergamon, Oxford, 1982) p.1.
- 17) T.F. Kuech and E. Veuhoff: J. Cryst. Growth 68(1984)148.
- 18) T.F. Kuech, E. Veuhoff, T.S. Kuan, V. Deline and R. Potemski: J. Cryst. Growth 77(1986)257.
- 19) S. Horiguchi, K. Kimura, S. Takagishi, K. Kamon, M. Mashita, M. Mihara and M. Ishii: Jpn. J. Appl. Phys. 26(1987)2002.
- 20) K. Kamon, S. Takagishi and H. Mori: J. Cryst. Growth 73(1985)73.

第3章 低圧OMVPE法による AlGaAsエピタキシャル成長

3-1 はじめに

第1章に述べたように、低圧成長法ではドーピングプロファイルやヘテロ界面の急峻性向上、均一性の向上などが期待されている。GaAsエピタキシャル成長に関しては、従来から行われていた70～80 Torrの圧力領域での成長より、さらに低い1～20 Torr付近の圧力において、筆者らのグループ^{1,2)}やSmith³⁾が高純度結晶を得られることを示した。

一方、AlGaAsエピタキシャル成長については、TMA-TMG-AsH₃系を用いた大気圧における高品質な結晶やエピ特性の成長条件依存性に関する報告は数例ある⁴⁻⁶⁾。

しかし、低圧成長ではNorrisらがTMA-TEG-AsH₃系を用いて高品質なAlGaAs結晶を成長でき、かつ、急峻なヘテロ界面を持つ多重量子井戸を作ることが可能であることを示しているにすぎない⁷⁾。さらに、Norrisらの実験(20 Torr)より低圧の圧力領域でのAlGaAsエピタキシャル成長は、今まで報告されていない。また、NorrisらはTMA-TEG-AsH₃系における、エピ特性の成長条件依存性については何も述べていない⁷⁾。

本章では、特性の良いGaAs結晶が得られる10 Torr^{1,2)}に成長圧力を固定し、アンダードーピングAlGaAs結晶の基本的な成長条件依存性について明らかにするとともに、高品質なエピタキシャル結晶が得られることを示す。一般的に最もよく用いられるTMA-TMG-AsH₃系、および、前章で述べたように残留Cの低減化が期待できるTEGをGaソースとして用いるTMA-TEG-AsH₃系の両方の系でのアンダードーピングAlGaAs成長について述べる。

3-2 実験方法

3-2-1 エピタキシャル成長条件

本章に示すAlGaAsエピタキシャル成長に用いた装置は、第2章に述べた2種類の低圧成長装置のうち初期の石英製の成長室のものである。成長装置に関する詳細は第2章に述べたので、ここでは省略する。

エピタキシャル成長は、(100)方位の半絶縁性Cr-OドープGaAs基板を用いて行った。成長用GaAs基板は装置にセットする前に、十分に脱脂洗浄した上で硫酸系のエッチング液($4\text{H}_2\text{SO}_4 : 1\text{H}_2\text{O}_2 : 1\text{H}_2\text{O}$)により50°Cで2分間の前処理を施し、表面加工層を取り除いた。基板を成長室のサセプターにセットしてから、昇温およびガス導入を行う前に成長室を少なくとも 1.5×10^{-6} Torr程度まで真空引きした。

20°Cに保持したTMAをAl原料として、0°Cに保持したTMGまたは40°Cに保持したTEGをGa原料として用いた。これらの原料のキャリアガスには、Pd膜透過により精製した高純度 H_2 (7N)を用い、成長室に導入した。砒素原料は、高純度 H_2 で10%に希釈した AsH_3 ガスを用いた。なお、TEGが流れるガス配管は、テープヒーターにより40°C以下にならないよう加熱した。

アンドープAlGaAsエピタキシャル層を、V/Ⅲ比20~70、基板温度650~770°Cの範囲で成長した。成長時の圧力は10 Torrに、トータルのガス流量は500sccmに固定した。Ⅲ属原料である有機金属化合物のモル分率は約 2×10^{-3} であった。この条件で、AlGaAsの成長速度は2~3 $\mu\text{m/h}$ で、AlGaAsエピ層の厚さは4~5 μm とした。TMA-TMG- AsH_3 系ではAl組成0.15~0.33の範囲で、TMA-TEG- AsH_3 系ではAl組成0.2に固定して、アンドープAlGaAs成長を行った。

3-2-2 エピタキシャル成長層評価方法

キャリア濃度およびホール移動度は、Van der Pauw法を用いて、ホール測定により求めた。また、光学的特性は室温および4.2Kのフォトルミネッセンス測定により評価した。フォトルミネッセンス測定 of 励起光源には波長514.5nmのアルゴンイオンレーザーを励起光強度約4W/cm²として用いた。エピタキシャル層中の不純物濃度は2次イオン質量分析法(SIMS)により測定した。このSIMS分析は、東レリサーチ社およびチャールスエバンス社にて行ったものである。

3-3 実験結果と考察

3-3-1 TMA-TMG-AsH₃系のAlGaAs成長

3-3-1-1 光学的特性

高品質のAlGaAs成長にあたっては、AsH₃ガスの純度が最も重要な問題となる。AlGaAs層の室温のフォトルミネッセンス発光強度は、図3-1に示すようにAsH₃のシリンダー(ボンベ)に対し極めて強い依存性がある。この図は、AsH₃ガス原料以外の原料を全て同一にして成長したAl組成0.2のAlGaAsエピタキシャル層のキャリア濃度で規格化したバンド端発光強度の変化を示している。実際には、キャリア濃度は10¹⁶cm⁻³台の高い方から10¹⁷cm⁻³の範囲にあり、フォトルミネッセンス発光強度そのものが大きく変化している。この図に示す全てのエピタキシャル層は、基板温度770℃、V/Ⅲ比50、成長圧力10 Torrの一定の条件で成長したものである。この成長条件は、図3-2に示すように本実験で最も強いフォトルミネッセンス発光が得られた条件である。

Wagnerら⁶⁾は、大気圧OMVPE成長したAlGaAsのフォトルミネッセンス発光強度に対するAsH₃純度の効果を報告している。彼らの結果によると、AsH₃ガス中の残留酸素と水分がフォトルミネッセンス発光強度の低下に関係している。また、Terao

とSunakawaは⁸⁾、成長雰囲気への非常にわずかな量の酸素の添加がAlGaAsエピタキシャル層のフォトルミネッセンス発光強度の低下を引き起こすが、水分の添加はそれほど大きな影響を及ぼさないことを明らかにした。本実験に用いたAsH₃シリンダーの露点は-70℃以下のもので、シリンダー中の水分は非常に少なく、フォトルミネッセンス発光強度に影響を与えるとは考えにくい。したがって、フォトルミネッセ

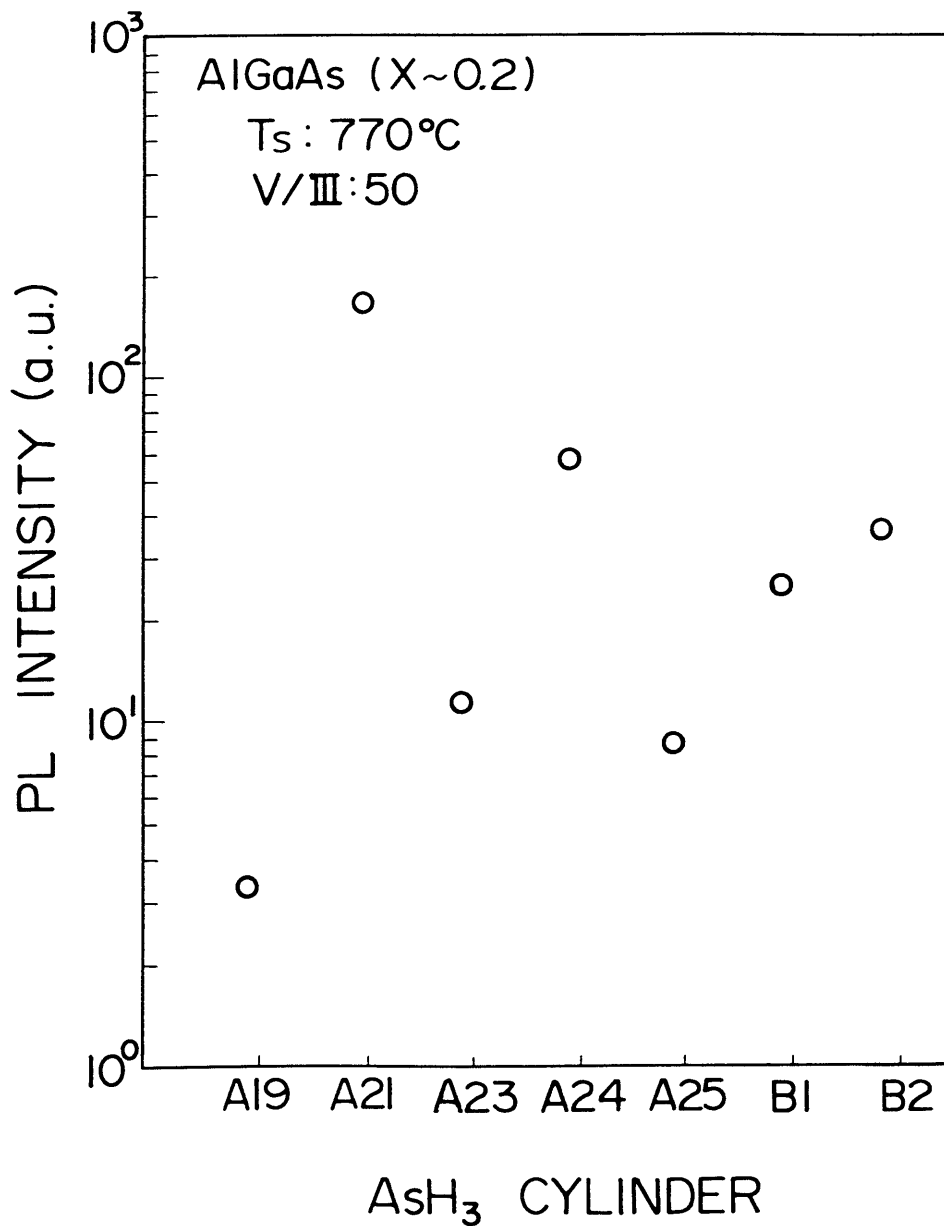


図3-1 室温フォトルミネッセンス強度のAsH₃シリンダー依存性

ンス発光強度の AsH_3 シリンダー依存性は、 AsH_3 ガス中の残留酸素が引き起こしていると考えられる。

残留酸素の存在を確認するため、 AsH_3 シリンダー中のガスをガスクロマトグラフ質量分析計による分析を試みたが、残留酸素を検出することはできなかった。測定系の酸素の検出限界である0.1ppm以下の微量の酸素が AsH_3 シリンダー中に存在すると思われる。これらの結果から、 AsH_3 中の非常に低い濃度の酸素がAlGaAsエピタキシャル層のフォトルミネッセンス発光強度に大きな影響を及ぼすものと考えられる。

Tsaiらは⁵⁾、大気圧OMVPE法において、酸素のゲッターリング法を用いることなく780°C以上の高温成長により、フォトルミネッセンス発光強度の強いAlGaAs結晶が得られることを報告している。しかし、本研究で扱った10 Torrの低圧成長法では、Tsaiらの成長温度に近い770°Cでの成長であるにもかかわらず、フォトルミネッセンス発光強度の強い AsH_3 シリンダー依存性が現れている。この違いが、大気圧か低圧かの成長手法そのものに起因しているのか、あるいは用いた原料などの諸条件に起因しているのかは明確でない。本研究のデータから考える限り、少なくとも低圧力下の成長において高品質のAlGaAsエピタキシャル結晶を再現性良く得るには、グラファイトバッフル⁹⁾や AsH_3 ガスをAl-Ga-In融液中でバブリングする¹⁰⁾ような酸素除去の手段や酸素フリーの AsH_3 シリンダーを用いる等の必要がある。

AsH_3 シリンダーA-21を用いて成長したエピタキシャル層は、市販のLPE成長したものより強いフォトルミネッセンス強度を示した。以下に述べる光学的特性は、このシリンダーA-21を用いて成長したエピタキシャル結晶についての結果である。

図3-2は、キャリア濃度で規格化した室温フォトルミネッセンス発光強度の成長温度依存性を示している。Al組成0.2のアンドープAlGaAs結晶を成長温度650～770°C、V/Ⅲ比30～70で成長したものである。650および690°Cで成長したエピ層では、発光

強度が弱い。730および770°Cで成長したものは、LPEで成長したものと同等もしくは、それ以上のフォトルミネッセンス発光強度を持つ。このフォトルミネッセンス発光強度の成長温度依存性は、大気圧成長のもの^{5,11)}とよく似ている。また、650および690°Cで成長したエピ層の発光強度はV/Ⅲ比の影響を強く受けないが、730および770°Cで成長したものでは、V/Ⅲ比が50のとき最も強いフォトルミネッセンス発光強度を示す。成長温度のように強い依存性はないものの、強い発光強度を得るためには、V/Ⅲ比の最適値が存在する。

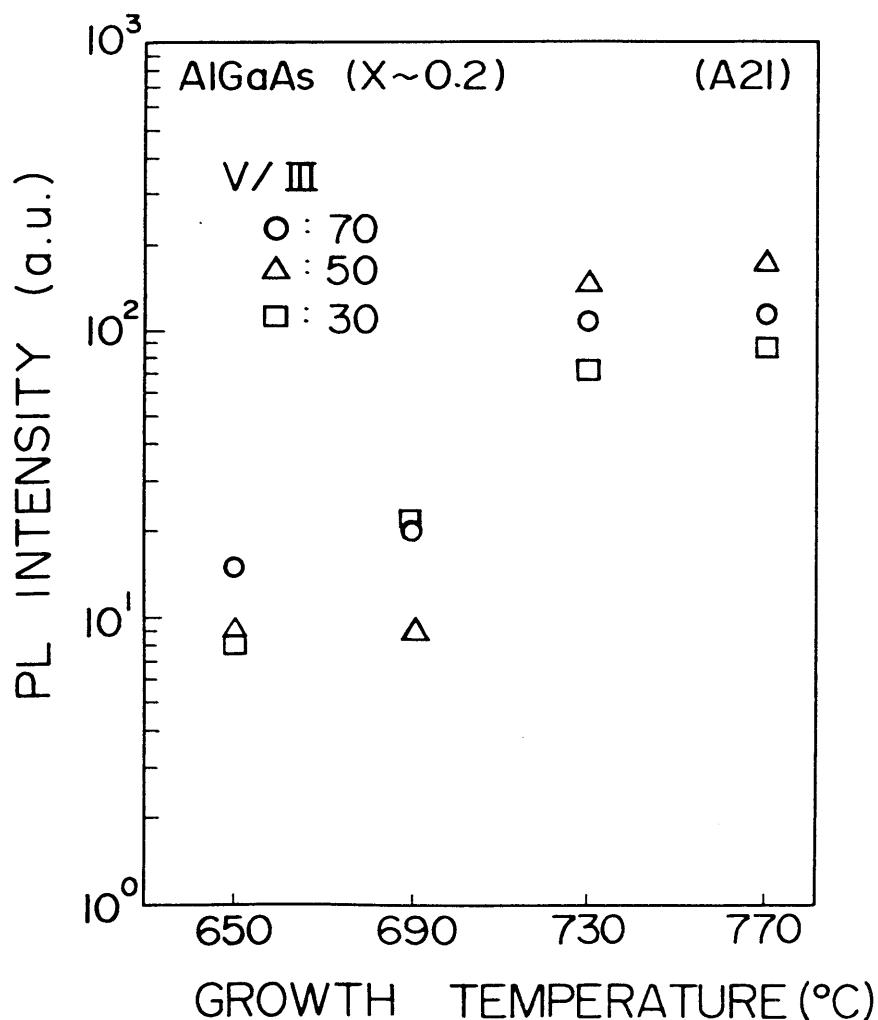


図3-2 室温フォトルミネッセンス強度の成長温度依存性

Moriらが⁴⁾、以前大気圧OMVPE法において報告しているように、伝導型のp/n反転が起きるV/Ⅲ比近くにおいて、最も高純度の結晶が得られる。本実験において強いフォトルミネッセンス発光強度が得られた50というV/Ⅲ比は、このp/n反転が生じる点よりやや大きい程度であり、残留不純物があまり多くない付近でフォトルミネッセンス発光強度が大きくなると考えられる。この現象は、Wagnerら⁶⁾が報告している結果、すなわち、低V/Ⅲ比で強いフォトルミネッセンス発光強度が得られ、V/Ⅲ比の増大につれて発光強度が急激に低下するというものに対し、非常に異なるものである。この差異の原因については、例えば、彼等が成長に用いたAsH₃シリンダー中の残存酸素の影響によりAsH₃を多く流す高V/Ⅲ比成長において、発光強度が著しく低下したなどと考えることは可能であるが、非常に活性なAlを含む系の成長は装置の状態にも大きく左右されるため、原因を明確化することは難しい。

図3-3は、アンドープAl_{0.2}Ga_{0.8}Asの4.2Kの低温フォトルミネッセンススペクトルである。バンド端およびCに關与する発光が認められる¹²⁾。このスペクトルは良好なエピ層の結晶性を示すものであるが、室温のフォトルミネッセンス強度の弱い結晶に対しては、低エネルギー側にいくつかのピークが見られる。これらのピークの同定は難しいが、そのうちの1つは酸素に關係する発光と考えられる。

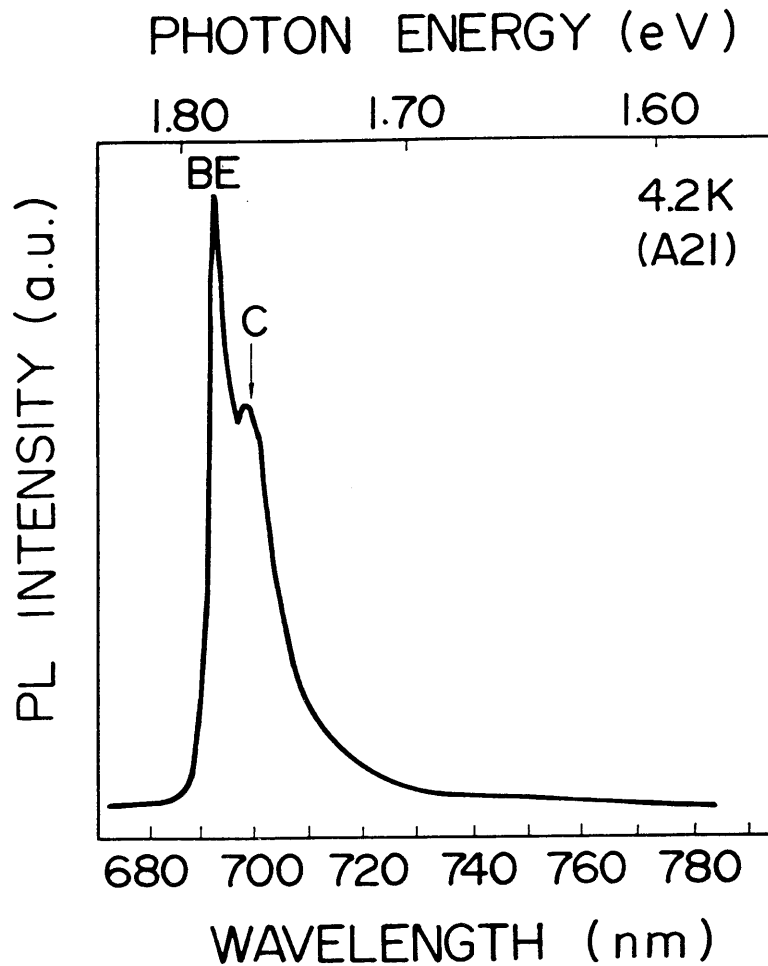


図3-3 アンダードーピング $\text{Al}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{As}$ 液体He温度フォトルミネッセンススペクトル

3-3-1-2 電気的特性

図3-4は、n型アンダードーピング $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ ($0.15 \leq x \leq 0.33$) の室温ホール移動度をキャリア濃度に対してプロットしたものである。これらのエピ層は、図3-1中の AsH_3 シリンダーA19、A21、B2を用いて成長したものである。Al組成が少ないほどホール移動度は大きくなる。さらに重要なことは、同じアンダードーピング $\text{Al}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{As}$ でも、A19で成長したものよりA21で成長したものの方が、明らかに高い移動度を示す。すなわち、強いフォトルミネッセンス発光を与える AsH_3 ソースが大きいホール移動度を与える。 AsH_3 シリンダーA21を用いて成長を行ったアンダードーピング $\text{Al}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{As}$ と

$\text{Al}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{As}$ の移動度は、過去に報告されている結果^{11,13)}よりかなり大きい値であり、高品質な結晶が得られていることが分かる。

図3-5は、アンドープ $\text{Al}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{As}$ の室温移動度とキャリア濃度に対するV/Ⅲ比の効果を示している。これらのエピ層は、650、730、770°Cで、弱いフォトルミネッセンス発光強度を与えた AsH_3 シリンダーA19を用いて成長したものと、650°Cで強い発光強度を与えた AsH_3 シリンダーA21を用いて成長したものである。A19で730と770°Cで成長したエピ層は、V/Ⅲ比20~70の範囲で全てn型の伝導型を示す。V/Ⅲ比の低下につれて、キャリア濃度が減少し、ホール移動度はやや増加傾向がある。770°Cで成長したエピ層は、730°Cで成長したものに比べ高い残留不純物によるキャリア濃

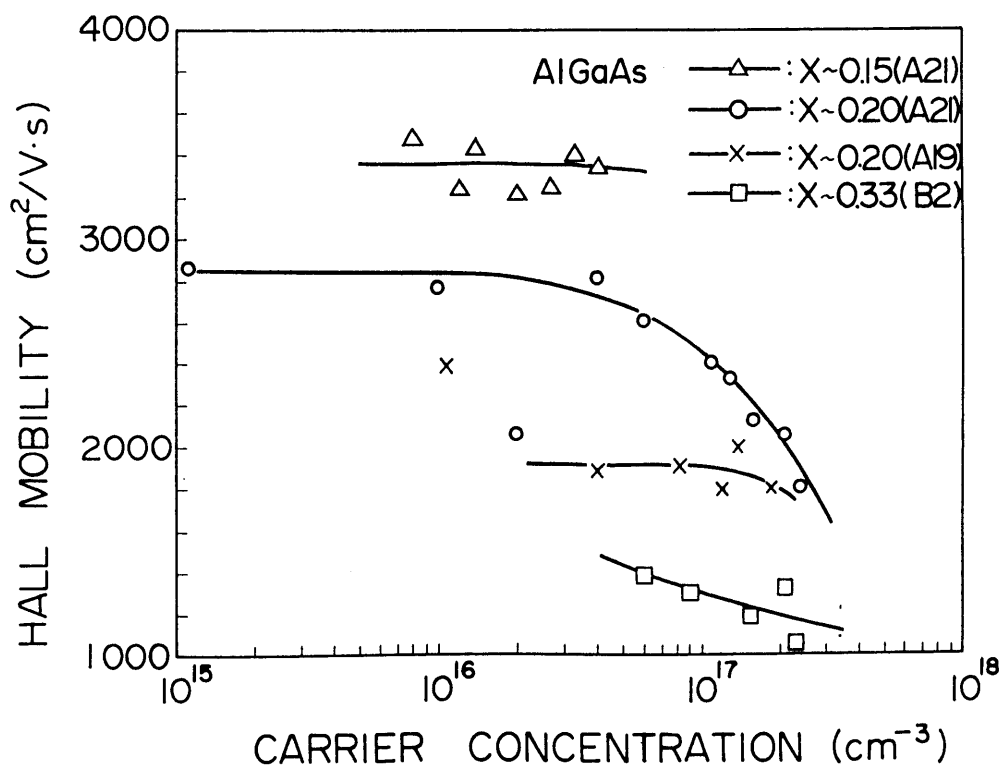


図3-4 n型アンドープ $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ ($0.15 \leq x \leq 0.33$)における
室温ホール移動度とキャリア濃度の関係

度を示す。この結果は、A21を用いて成長した場合もほぼ同じである。一方、650°C成長では、AsH₃ シリンダー依存性が顕著に現われ、A19で成長した時はV/Ⅲ比20～50の範囲でp型のエピ層となるのに対し、A21で成長した時はV/Ⅲ比30～70の範囲でn型のエピ層となる。p型のエピ層のキャリア濃度はV/Ⅲ比の増加につれて減少し、n型のエピ層のキャリア濃度はV/Ⅲ比の低下につれて減少する。ここで述べたV/Ⅲ比の電気特性に対する効果は、第2章で述べたGaAsにおける結果^{2,14,15)}とよく似てい

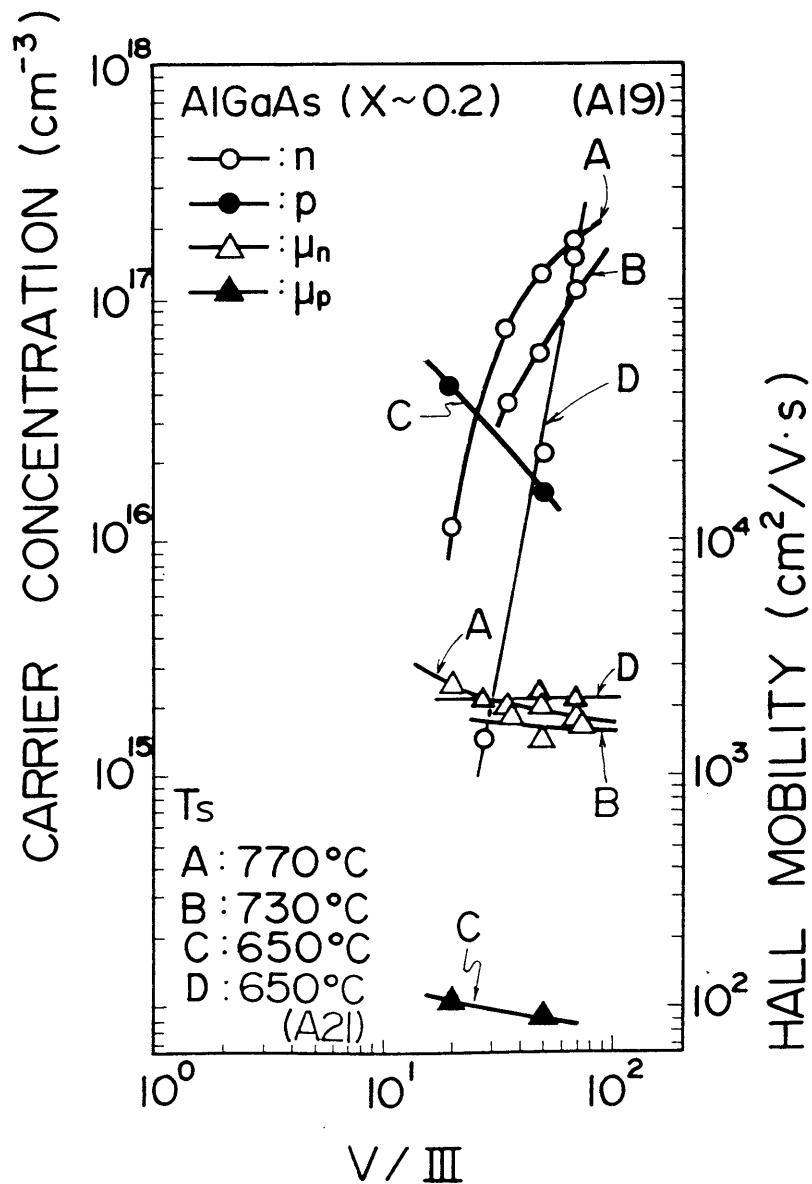


図3-5 アンドープAl_{0.2}Ga_{0.8}Asの室温移動度とキャリア濃度のV/Ⅲ比依存性

る。実験範囲でpn反転は見えていないが、n型結晶では20以下の低V/Ⅲ比でn型からp型に伝導型が反転し、p型結晶では70以上の高V/Ⅲ比でn型になるものと予想される。

図3-6は、室温ホール移動度とキャリア濃度の成長温度依存性を示している。V/Ⅲ比は50、基板温度は650～770℃の範囲で成長したもので、強い発光強度を与えたAsH₃シリンダーA21と弱い発光強度であったA19の両方を用いている。成長温度の減少につれて、キャリア濃度は減少する。特に低成長温度側での、A19を用いて成

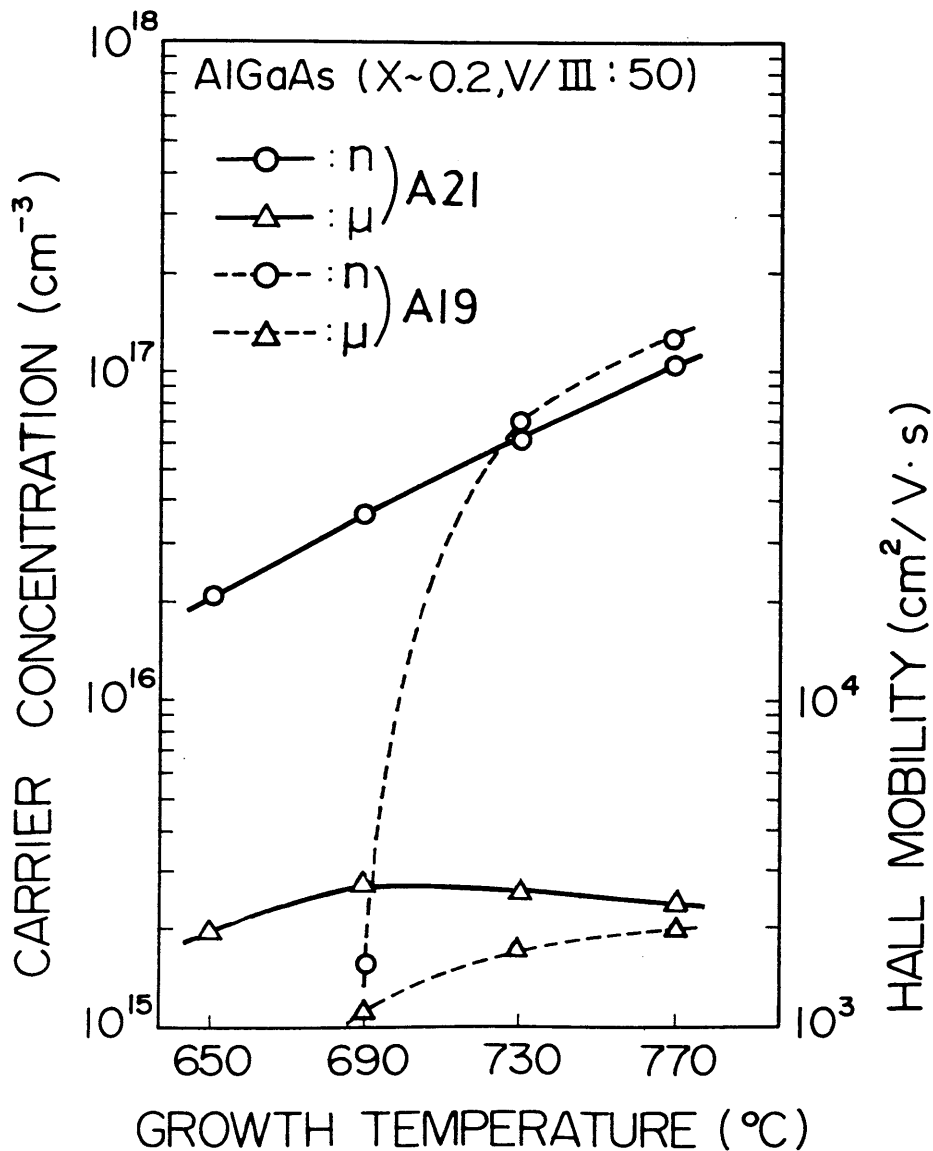


図3-6 n型アンドープAlGaAsの室温ホール移動度とキャリア濃度の成長温度依存性

長した結晶のキャリア濃度の減少は激しく、650°Cでは図中にプロットしていないがp型の伝導型となる。A21で成長したエピ層のホール移動度は、690～770°Cの範囲でほぼ一定で650°Cでやや減少する。A19で成長したもののホール移動度は、やはり低温側で低下する。

図3-4～3-6に示した電気特性のAsH₃シリンダー依存性は、ガス中の酸素によるものと考えられる。先に検討したように、シリンダーA19はA21よりも高い残留酸素濃度を持っている。TeraoとSunakawaによれば⁸⁾、微量の酸素はAlGaAsエピ層中のかなり多くの量のドナーを補償する。この酸素の効果は低い温度で成長したドナー濃度の少ないエピ層において顕著に現れ、酸素濃度の高いA19を用いて低温で成長した場合n型結晶のキャリア濃度が減少したりp型の結晶となるのであろう。

つぎに、アンドープAlGaAsエピ層中の残留不純物について検討する。上述のように、残留不純物によるキャリア濃度は $10^{15} \sim 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 程度である。この濃度は、OMVPE成長したGaAsに比べ1桁以上高い値である。すでにStringfellowとLinnebachにより¹²⁾指摘されているように、図3-3の低温のフォトルミネッセンススペクトルから考えて、主なアクセプターはCであると思われる。表3-1に、A21シリンダーを用いて成長したエピ層のキャリア濃度とSi濃度の関係を示す。このSi濃度はSIMSで測定したものである。Si濃度とキャリア濃度がほぼ一致することから、主なドナーはSiであると考えられる。アンドープのエピ層の電気特性は、C、Si、酸素の補償により決定されると思われる。しかしながら、今のところ、これらの不純物のエピ層中への取り込み機構は定かでなく、さらに詳細な実験が必要である。

表3-1 n型アンドープAl_{0.2}Ga_{0.8}Asのキャリア濃度とSi濃度

サンプル	キャリア濃度(cm^{-3})	Si濃度(cm^{-3})
404	2.1×10^{17}	2×10^{17}
414	1.4×10^{16}	2×10^{16}

3-3-2 TMA-TEG-AsH₃系のAlGaAs成長

TMA-TEG-AsH₃系のAlGaAs成長に関しても、TMA-TMG-AsH₃系と同様のAsH₃シリンダー依存性があることを確認した。以下に述べる結果は、強いフォトルミネッセンス発光強度を与える、すなわち残留酸素濃度が低いAsH₃シリンダーを用いて成長したAlGaAs結晶に関するものである。

3-3-2-1 光学的特性

図3-7に、アンドープAl_{0.2}Ga_{0.8}Asエピ層のキャリア濃度で規格化した室温フォトルミネッセンス発光強度の成長温度依存性を示す。これらのエピ層はV/Ⅲ比55、基板温度650～770℃の範囲で成長したものである。650℃成長のものは発光強度が弱く、690、730、770℃成長のものは、LPE成長のものと同等の強いフォトルミネッセンス強度を示した。前節で述べたTMA-TMG-AsH₃系よりも、やや低い温度から発光強度が増しているが、成長温度に対する依存性は全く同じである。

図3-8は、V/Ⅲ比55、基板温度730および770℃で成長したアンドープAl_{0.2}Ga_{0.8}Asの4.2Kフォトルミネッセンススペクトルである。束縛励起子(BE)とCアクセプターによるシャープな発光が見られ、良好な光学特性を持っていると考えられる。長波長側に弱いピークが認められるが、このピークは、10¹⁶cm⁻³程度の比較的高濃度のSiがエピ層中に存在することから、Siアクセプターによるものと考えられる。なお、2つのスペクトルのBEとCのピーク波長のずれは、Al組成の差に起因するものである。

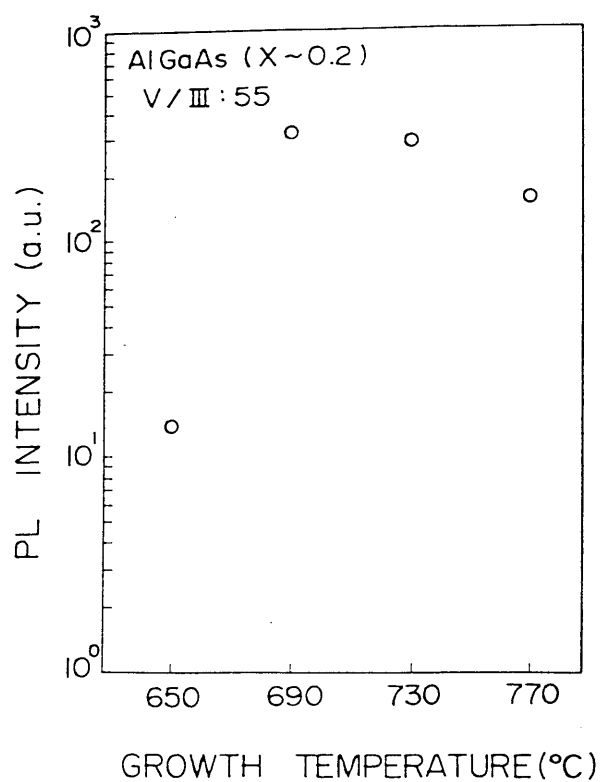


図3-7 室温フォトルミネッセンス強度の成長温度依存性

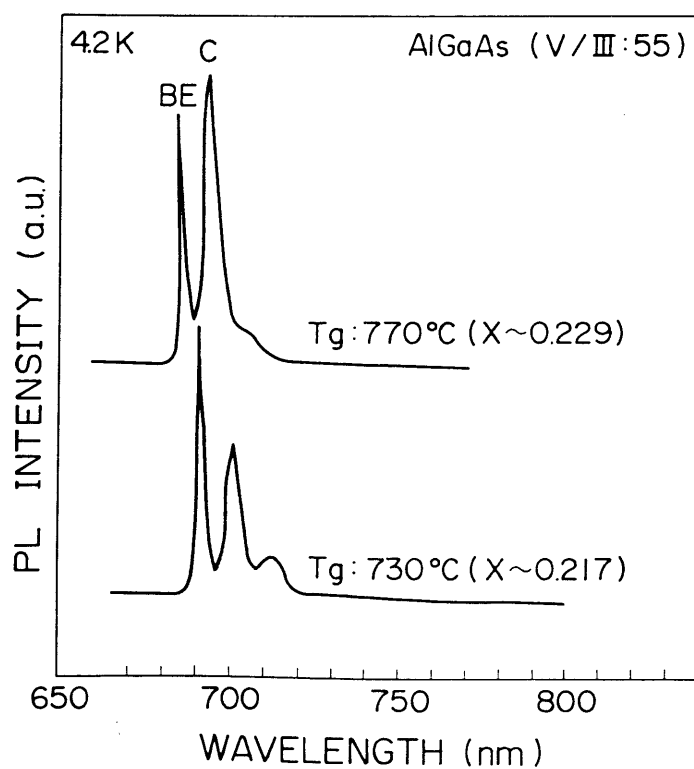


図3-8 アンドープ $\text{Al}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{As}$ 液体He温度フォトルミネッセンススペクトル

3-3-2-2 電気的特性

図3-9の実線は、TMA-TEG-AsH₃系を用いて成長したアンドープAl_{0.2}Ga_{0.8}Asの室温ホール移動度とキャリア濃度に対する成長温度の効果を示している。エピ成長の条件は、V/Ⅲ比55、基板温度690～770℃であった。成長温度が下がるにつれて、キャリア濃度は $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ から $1.4 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ まで減少する。ホール移動度の方は、成長温度の減少につれて、わずかに減少傾向にあるが、強い成長温度依存性はない。650℃成長では、p型のエピ結晶となる。図3-9中の破線は、GaソースとしてTMGを

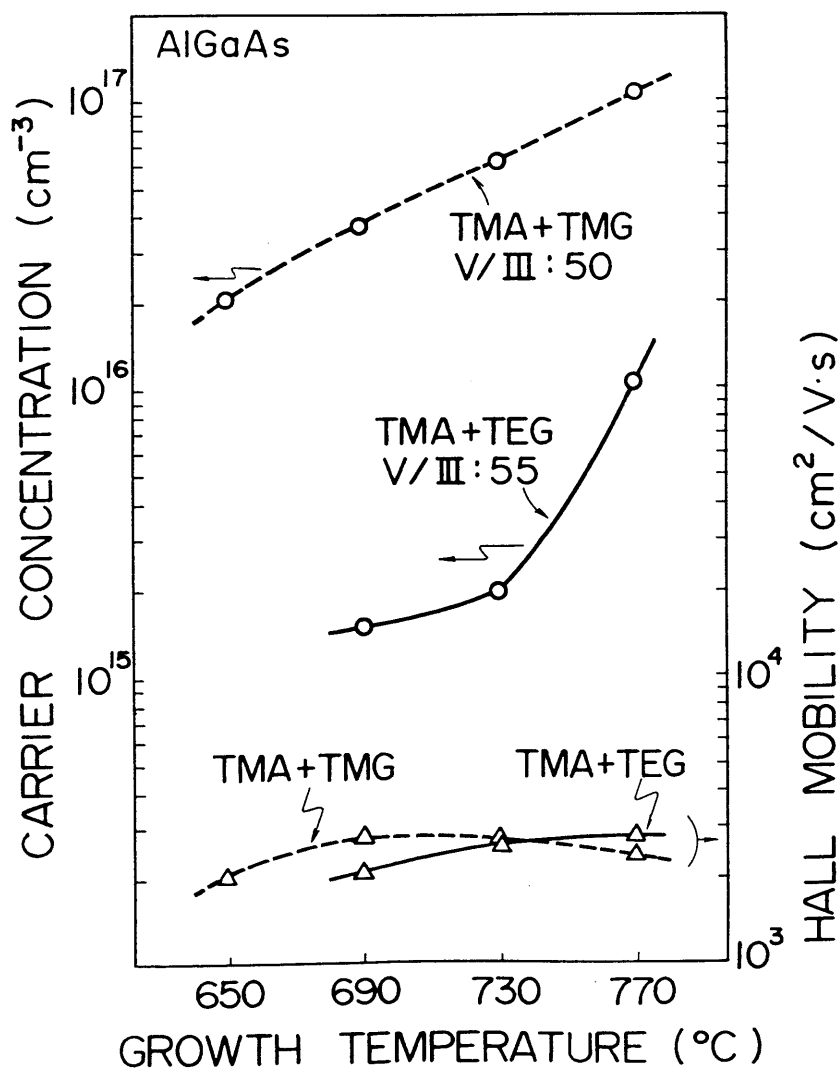


図3-9 n型アンドープAlGaAsの室温ホール移動度とキャリア濃度の成長温度依存性

用いた場合のアンドープ $\text{Al}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{As}$ の室温ホール移動度とキャリア濃度の成長温度依存性を示している。これらのエピ層は、V/Ⅲ比を50として異なる AsH_3 シリンダーを用いて成長したものである。TMA-TEG- AsH_3 系を用いて成長したアンドープエピ層のキャリア濃度は、TMA-TMG- AsH_3 系を用いて成長したものに比べ、約1桁低くなっていることが特徴的である。ホール移動度の方は、それほど大きな差は認められない。TMA-TMG- AsH_3 系では、n型アンドープ $\text{Al}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{As}$ のキャリア濃度は、 AsH_3 シリンダーに強く依存することではなく、 $10^{16} \sim 10^{17} \text{cm}^{-3}$ 程度の値を示した。したがって、図3-9に見られる、アンドープエピ層のキャリア濃度の差は、今のところメカニズムは不明確であるが、Ga原料の差から生じているものと考えられる。

図3-10は、770°Cで成長したアンドープ $\text{Al}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{As}$ エピ層の室温移動度とキャリア濃度に対するV/Ⅲ比の効果を示す。p型とn型の反転は、V/Ⅲ比が15付近で生じる。高V/Ⅲ比側の成長では、n型ではほぼ一定の $1 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ のキャリア濃度を持つエピ層が得られている。低V/Ⅲ比側の成長では、p型のエピ層となり、そのキャリア濃度はV/Ⅲ比の減少につれて増加する。図3-10中に示すn型アンドープ層のSi濃度は、SIMS測定によると、 $1 \sim 2 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ である。TMA-TMG- AsH_3 系の成長と同様に、キャリア濃度とSi濃度がほぼ一致することから、主な残留ドナー不純物はSiと推定される。

以上に示した結果は、AlGaAs低圧OMVPE成長における、TEGの有用性を示すものである。元来アクセプターであるCの低濃度化を期待して導入したTEGであるが、以上に示したように、ドナー不純物の低減にも有効であることが分かった。

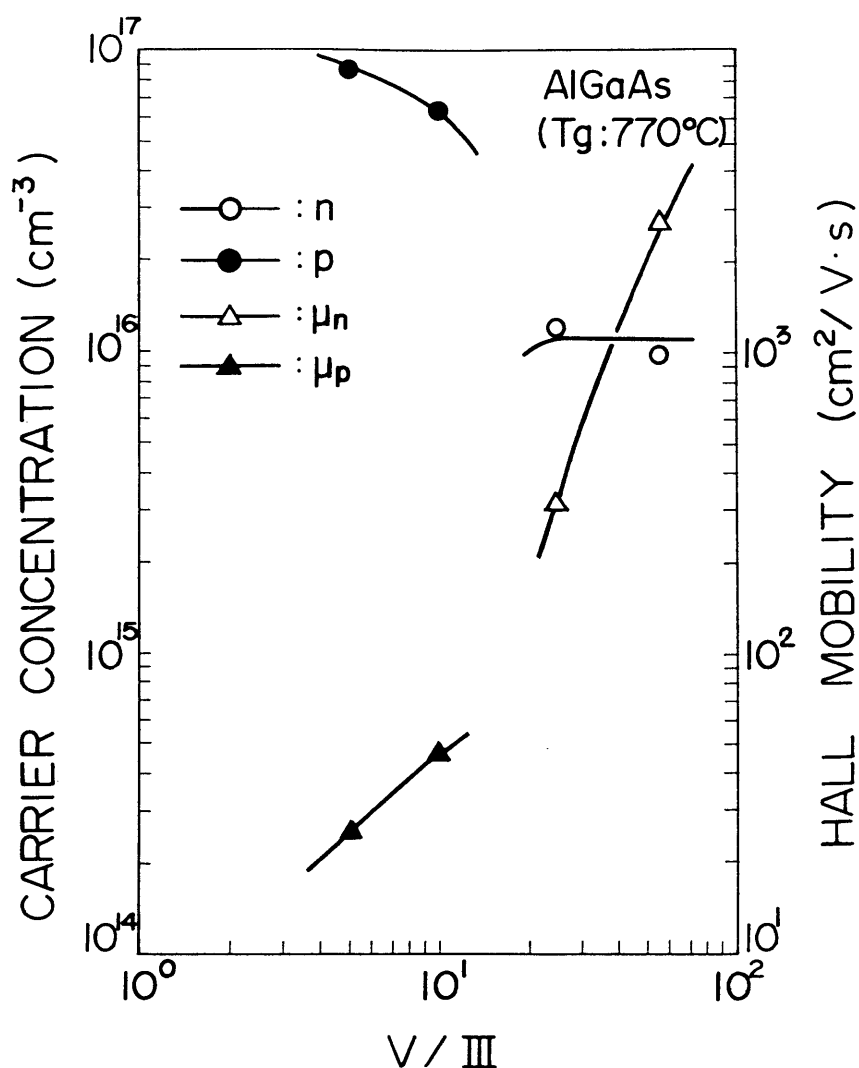


図3-10 アンドープ $\text{Al}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{As}$ の室温移動度とキャリア濃度のV/Ⅲ比依存性

3-4 まとめ

10 Torrにおける、アンドープAlGaAsエピタキシャル成長を、TMA-TMG-AsH₃およびTMA-TEG-AsH₃系により行い、以下の結果を得た。

- (1) TMA-TMG-AsH₃系におけるアンドープAlGaAs結晶(Al組成: 0.15~0.33)の特性は、AsH₃シリンダーに対し極めて強い依存性を示した。すなわち、フォトルミネッセンスの室温発光強度は、AsH₃シリンダーの変更とともに大きく

変動した。また、強い発光強度を与えるAsH₃シリンダーで成長したAlGaAs結晶は移動度も大きな値を示した。この依存性の主な原因は、AsH₃シリンダー中の微量の残留酸素によるものと考えられる。

また、一般的な成長条件依存性としては、以下の点が明らかとなった。n型アンドープ結晶のキャリア濃度はV/Ⅲ比および成長温度が上がるにつれて増加し、p型結晶のキャリア濃度はV/Ⅲ比が大きくなるにつれて減少した。n型アンドープ結晶の残留不純物による典型的なキャリア濃度は、 $10^{15} \sim 10^{17} \text{cm}^{-3}$ であった。また、同一の原料で成長した場合、730℃以上で成長すると、強いフォトルミネッセンス強度が得られた。本実験で得られた結果は、TMA-TMG-AsH₃系を用いた10 Torrの低圧OMVPE法により、高品質なAlGaAsを成長できることを示している。

- (2) TMA-TEG-AsH₃系を用いた10 Torrにおける、アンドープAlGaAsエピタキシャル成長(Al組成: 0.2)においても、高品質の結晶が得られることを確認した。室温のフォトルミネッセンス発光強度は、やはり成長温度が高いほど強くなる傾向を示した。典型的なn型アンドープ結晶のキャリア濃度は $10^{15} \sim 10^{16} \text{cm}^{-3}$ であり、TMGを用いるよりも純度は良く、TEGの有用性が示された。770℃成長において、伝導型のn型からp型への変化は、V/Ⅲ比を小さくしてゆくと15付近で生じた。

[参考文献]

- 1) S. Takagishi and H. Mori: Jpn. J. Appl. Phys. 22(1983)L795.
- 2) S. Takagishi and H. Mori: Jpn. J. Appl. Phys. 23(1983)L100.
- 3) F.T.J. Smith: J. Cryst. Growth 68(1984)573.
- 4) Y. Mori, M. Ikeda, H. Sato, K. Kaneko and N. Watanabe: Proc. 9th Intern. Symp. on GaAs and related Compounds, Oiso, 1981, Inst. Phys. Conf. Ser. 63 (Inst. Phys., London-Bristol, 1982) p.95.
- 5) M.J. Tsai, M.M. Tashima and R.L. Moon: J. Electron. Mater. 13(1984)437.
- 6) E.E. Wagner, G. Hom and G.B. Stringfellow: J. Electron. Mater. 10(1981)239.
- 7) P. Norris, J. Black, S. Zemon and G. Lambert: J. Cryst. Growth 68(1984)437.
- 8) H. Terao and H. Sunakawa: J. Cryst. Growth 68(1984)157.
- 9) G.B. Stringfellow and G. Hom: Appl. Phys. Lett. 34(1979)794.
- 10) J.R. Shealy, V.G. Kreismanis, D.K. Wagner and J.M. Woodall: Appl. Phys. Lett. 42(1983)83.
- 11) J.P. André, M. Boulou and A. Mircea-Roussel: J. Cryst. Growth 55(1981)192.
- 12) G.B. Stringfellow and R. Linnebach: J. Appl. Phys. 51(1980)2212.
- 13) J. Hallais, J.P. André, A. Mircea-Roussel, M. Mahieu, J. Varon, M.C. Boissy and A.T. Vink: J. Electron. Mater. 10(1981)665.
- 14) P.D. Dapkus, H. Manasevit and K.L. Hess: J. Cryst. Growth 55(1981)10.
- 15) N. Kobayashi T. Fukui and Y. Horikoshi: Jpn. J. Appl. Phys. 21(1982)L705.

第4章 低圧OMVPE成長した GaAsエピタキシャル層の表面欠陥

4-1 はじめに

本章では、低圧OMVPE法の重要な基礎特性の1つであるGaAsエピタキシャル層の表面状態について検討する。表面の平坦性は、デバイス製作上極めて重要である。MBE法¹⁻¹⁰⁾やクロライドVPE法¹²⁻¹⁴⁾では、以前より多くの表面欠陥に関する研究がなされてきた。しかしながら、OMVPE法では、いくつかの研究¹⁵⁻²⁰⁾がなされてきたものの、系統的な表面状態に関する研究は今まで比較的少なく、不明の点が多いのが現状である。

以前、筆者らの研究グループは、低圧OMVPE法で成長したGaAsエピタキシャル層の表面に基板の転位に起因すると考えられる表面欠陥を見いだした²¹⁾。この表面欠陥は<110>方向へ2° オフアングルを持つ基板を用いるか、730℃以上で成長することにより発生が抑えられることを明らかにし、また、0.2 Torrの低い圧力では楕円形の形状となり、高い圧力では四角形の形状となることを報告した²¹⁾。さらに、これらの表面欠陥が基板のKOHエッチピットと1対1の対応を持つことから、基板の転位上にこれらの表面欠陥が生じることを示し、これらの表面欠陥の形成機構としてらせん成分を持つ転位でのスパイラル成長である可能性を指摘した²¹⁾。しかしながら、これらの表面欠陥がスパイラル成長により生じるということはまだ確認されておらず、なぜ成長圧力により表面欠陥形状が変化するのかという点も不明であった。1988年、Weyherらは最適な成長条件下では、基板の転位が1対1の関係を保ちつつエピタキシャル層中へ伝播することを報告しているものの²²⁾、彼らは表面欠陥との対応についてはなにも言及しなかった。本章では、この基板の転位に関係すると思われる表面欠陥について、その形状をSEM(Scanning Electron Microscopy)や光学顕微鏡により、その内部構造をTEM(Transmission Electron Microscopy)を用いて詳細に観察した結果を示し、これらの表面欠陥の形成機構や形状変化の理由について

考察する。

4-2 実験方法

4-2-1 エピタキシャル成長条件

成長に用いた実験装置は、第2章にすでに述べたのでここでは省略する。第2章に示したステンレス製成長室への改造前および改造後の両方で成長したエピタキシャル層の表面欠陥について、本章で扱う。表面モフォロジーに関しては、この改造は何等影響を及ぼさないので、以下に述べる実験結果については、どちらの装置で成長したのかはとくに明記しない。

用いた基板は、HB法(Horizontal Bridgman Technique)またはLEC法(Liquid Encap-sulated Czochralski Technique)で成長したもので、全て半絶縁性GaAsである。基板の面方位は $(100) \pm 0.5^\circ$ であり、硫酸系のエッチング液($4\text{H}_2\text{SO}_4 : 1\text{H}_2\text{O}_2 : 1\text{H}_2\text{O}$)を用いて 50°C で2分間のエッチングを行ってから成長装置にセットした。

成長室は、基板温度を上げる前に、 5×10^{-7} Torrから 1.5×10^{-6} Torr程度まで真空引きを行った。基板温度が 500°C を越えると、基板表面からのAs抜けを防ぐため、高純度 H_2 で10%に希釈された AsH_3 ガスを成長室へ導入した。Ga原料として、恒温槽で 0°C に保持されたTMGを用い、Pd膜透過により高純度に精製された H_2 ガスを成長室へTMGを運ぶキャリアガスとして用いた。

エピタキシャル成長は、成長圧力 $0.1 \sim 76$ Torr、基板温度 $630 \sim 650^\circ\text{C}$ 、V/Ⅲ比 $20 \sim 100$ の範囲で行った。成長室に導入したトータルのガス流量は $300 \sim 500$ sccmで、この条件下で、モル分率が $1 \sim 2 \times 10^{-3}$ となるようTMGの流量を制御した。このとき、GaAsの成長速度は約 $1 \sim 2 \mu\text{m/h}$ であった。

4-2-2 エピタキシャル層評価方法

一部のエピタキシャルウェハについては、基板の転位を反映するエッチピットを出すために、熔融KOHにより、350～365℃でエッチングを行った。成長後のエピタキシャル層の表面観察およびKOHによるエッチング後の表面観察は、ノマルスキー型微分干渉顕微鏡を用いて行った。表面欠陥の形状の詳細な観察は、微小な凹凸検出が可能である、検出器を2基備えたSEM(エリオニクス製ESA-3000型)により行った。また、表面欠陥の内部構造の観察はTEMの平面観察により行った。TEM観察用試料は、以下の手順で作製した。まず、エピタキシャルウェハを3mm角にカットし、これを70～100 μm の厚さまで機械的に研磨する。つぎに、約25 μm の厚さまでディンブルグラインダーで研磨し、バフで鏡面に仕上げてから約3mm径の円形にカットし、単孔メッシュに貼り付けた。最終の仕上げ研磨は、アトムミリングにより行った。最初の粗研磨から最終のアトムミリングまで、全ての研磨は基板側から行い、表面欠陥そのものが確実に残るようにした。TEM観察は、日立製H-800型を用い、加速電圧200kVで行った。

4-3 実験結果と考察

4-3-1 表面欠陥と基板の転位との関係

本章で検討する表面欠陥は、以前報告したように、基板の面方位 $(100)\pm 0.5^\circ$ で630～650℃で成長したGaAsエピタキシャル層表面に現れ、そのパターンはHBやLEC基板でしばしば観察されるエッチピットパターンと非常によく似ている²¹⁾。

本研究で得られた典型的なエピタキシャル層の表面モフォロジーを図4-1に示す。このエピタキシャル層は、LEC法で成長した $(100)\pm 0.5^\circ$ 基板上に、成長圧力10 Torr、V/Ⅲ比57、基板温度630℃で成長したもので、厚さは約4.5 μm である。図4-1aは基板外周部の表面顕微鏡写真で、スリップライン状に表面欠陥が並んでいる。図4-1bは基板中央部の顕微鏡写真であり、いわゆるセル構造状に表面欠陥が並んでい

る。この結果は、以前の筆者らの報告²¹⁾と同じ結果である。

以前の筆者らの研究において述べたように、これらの表面欠陥の発生は、20～100の範囲ではV/Ⅲ比に影響されることはなく、その形状は成長圧力により変化する²¹⁾。再度この圧力依存性について調べたところ、1 Torr以下の低い成長圧力では楕円形欠陥が形成され、1 Torr以上の高い圧力では四角形欠陥となることが明らかとなった。図4-2aと図4-3aにこの2種類の欠陥の光学顕微鏡写真を示す。また、楕円形欠陥と四角形欠陥は、同一ウェハで同時に発生することはない。

図4-2aは、HB基板上に成長したGaAsエピタキシャル層の表面モフォロジーである。このサンプルは、圧力0.2 Torr、V/Ⅲ比75、基板温度630°Cで成長したものである。図4-2bは、図4-2aと同一場所の溶融KOHエッチング後の顕微鏡写真である。以前の筆者らの研究²¹⁾と同様に、この2つの写真の比較から、楕円形欠陥と基板のKOHエッチピットが1対1に対応していることがはっきり認められる。

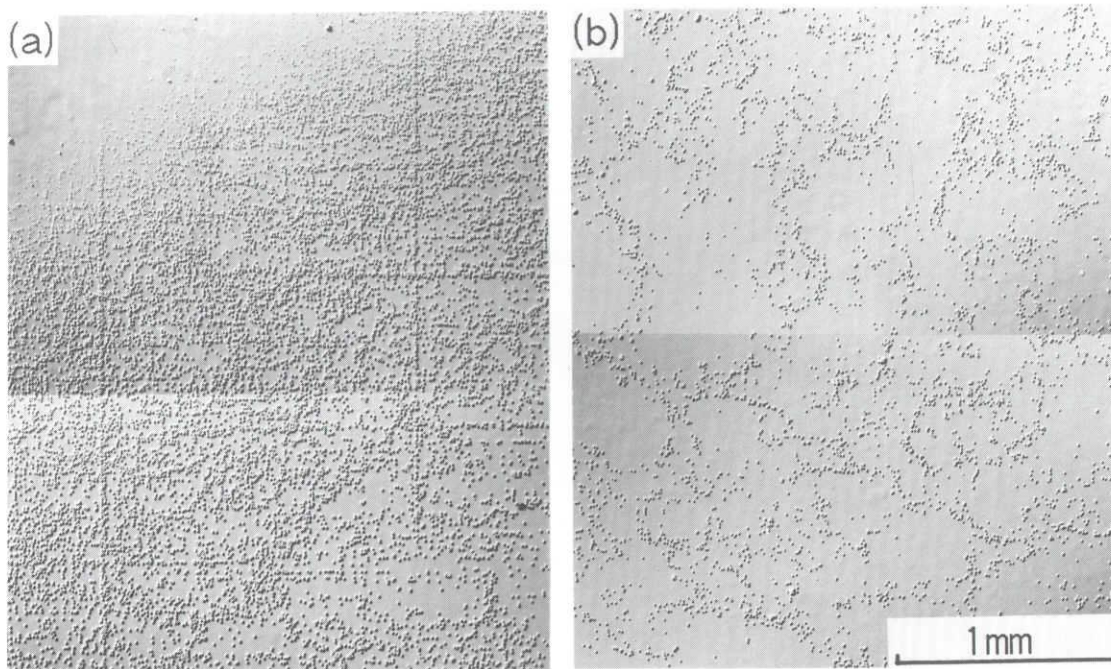


図4-1 LEC(100)±0.5° 基板上に成長した典型的な表面モフォロジー
(a):基板外周部 (b):基板中央部

しかし、高い圧力で発生する四角形欠陥では、楕円形欠陥と同様の基板のエッチピットと1対1の対応が必ずしも観察されない。図4-3は、1対1の対応が認められない典型的な例である。図4-3aは、圧力10 Torr、V/Ⅲ比57、基板温度630℃で成長したエピタキシャル層の表面写真である。同一場所のKOHエッチング後の光学顕微鏡写真を図4-3bに示す。多くの四角形欠陥が基板のエッチピットとの対応を持つが、か

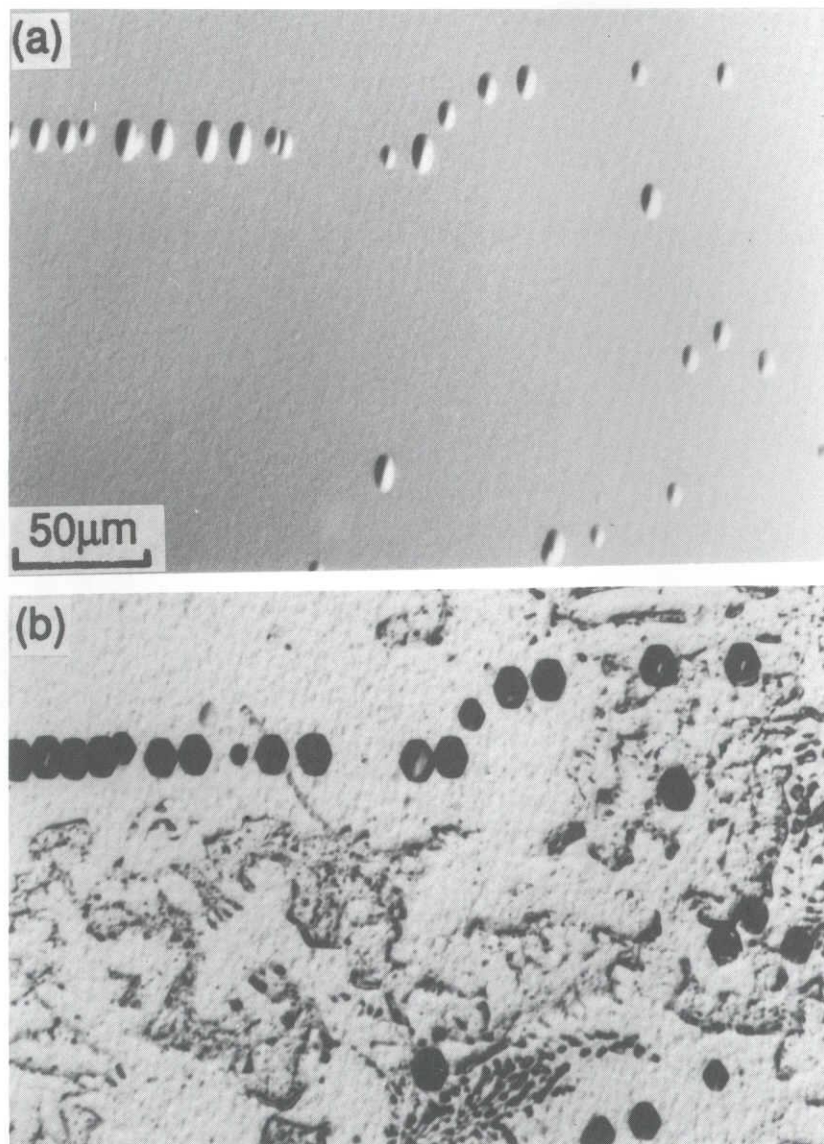


図4-2 楕円形欠陥と基板のエッチピットとの対応
(a):成長直後の表面 (b):同一場所のKOHエッチ後の表面

なりの数の四角形欠陥は、明らかにエッチピットとの対応を示さない。このことは、楕円形欠陥と四角形欠陥の形成機構の違いを示唆しているものである。これらの表面欠陥の形成機構や基板のエッチピット(すなわち転位)との対応の有無について以下に検討する。

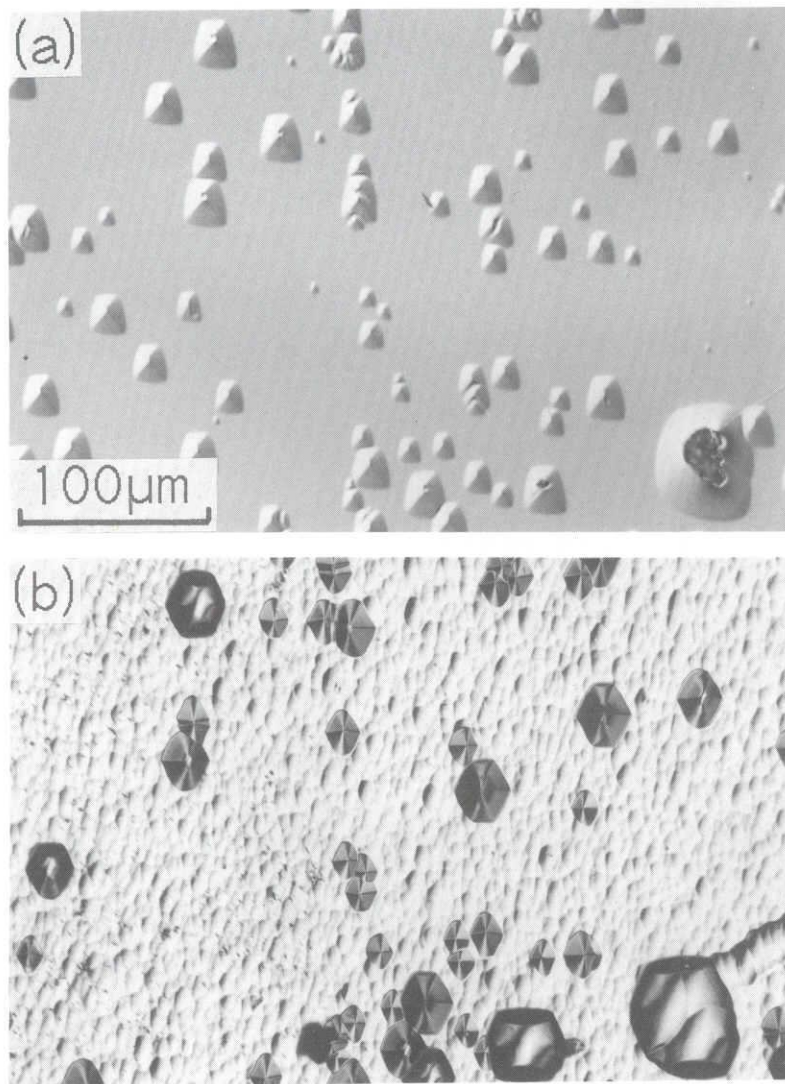


図4-3 四角形欠陥と基板のエッチピットとの対応
(a):成長直後の表面 (b):同一場所のKOHエッチ後の表面

4-3-2 楕円形欠陥の観察結果と形成機構

本研究で取り扱う表面欠陥は、成長圧力によりその形状が変化し、さらに、基板の転位の影響を強く受けている。もし、以前筆者らが指摘したように、これらの表面欠陥がらせん成分を持つ転位でのスパイラル成長により生じている²¹⁾とすれば、表面欠陥の中央付近には基板から延びてきた1本の転位が観察されるはずである。図4-4に0.2 Torrで成長したエピタキシャル層に生じた楕円形欠陥のTEM観察結果を示す。図4-4aはTEM試料そのものの光学顕微鏡写真である。図4-4a中の四角形で囲んだ部分と同一場所の低倍率の明視野像を図4-4bに示す。楕円形欠陥のコントラストは非常に弱いものの、図4-4bの明視野像の中にいくつかの表面欠陥が含まれていることが分かる。図4-4cの明視野像は、図4-4b中の四角形で囲まれた部分に相当し、ちょうど2個の楕円形欠陥がこの中に含まれている。図4-4dと4-4eは、それぞれ楕円形欠陥の中心部の拡大明視野像で、各楕円形欠陥の中央付近に1本の転位が存在することが分かる。回折条件を変えて観察を行っても、この1本の転位以外には、結晶欠陥はなにも認められなかった。これらの転位のバーガースベクトルは、 $a/2\langle 110 \rangle$ である。したがって、これらの転位はらせん成分を持ち、GaAsバルク中でしばしば観察される、いわゆる 60° 転位である。この結果は、スパイラル成長により基板の転位がエピタキシャル層に伝わり、楕円形欠陥が形成されているとする考え方に対する重要な証拠である。

図4-5に楕円形欠陥のTEM観察をもう1例示す。このエピタキシャル層も0.2 Torrで成長したものである。この観察においても、楕円形欠陥の中心部に1本の転位がはっきり認められる。なお、図4-5dとe中の黒いコントラストは試料表面に付着したごみであるが、転位近傍の同一場所を示すマーカーとなっている。

図4-6aは楕円形欠陥のSEM写真である。図4-6bはSEMの検出器の信号を処理して得られる高さプロファイルを示す。このサンプルは、0.2 Torrで成長したもので、エピタキシャル層の厚さは約 $2.6\mu\text{m}$ である。楕円形欠陥は表面に対して凸であり、クロライドVPEで生じるヒロックに形状的によく似ている。

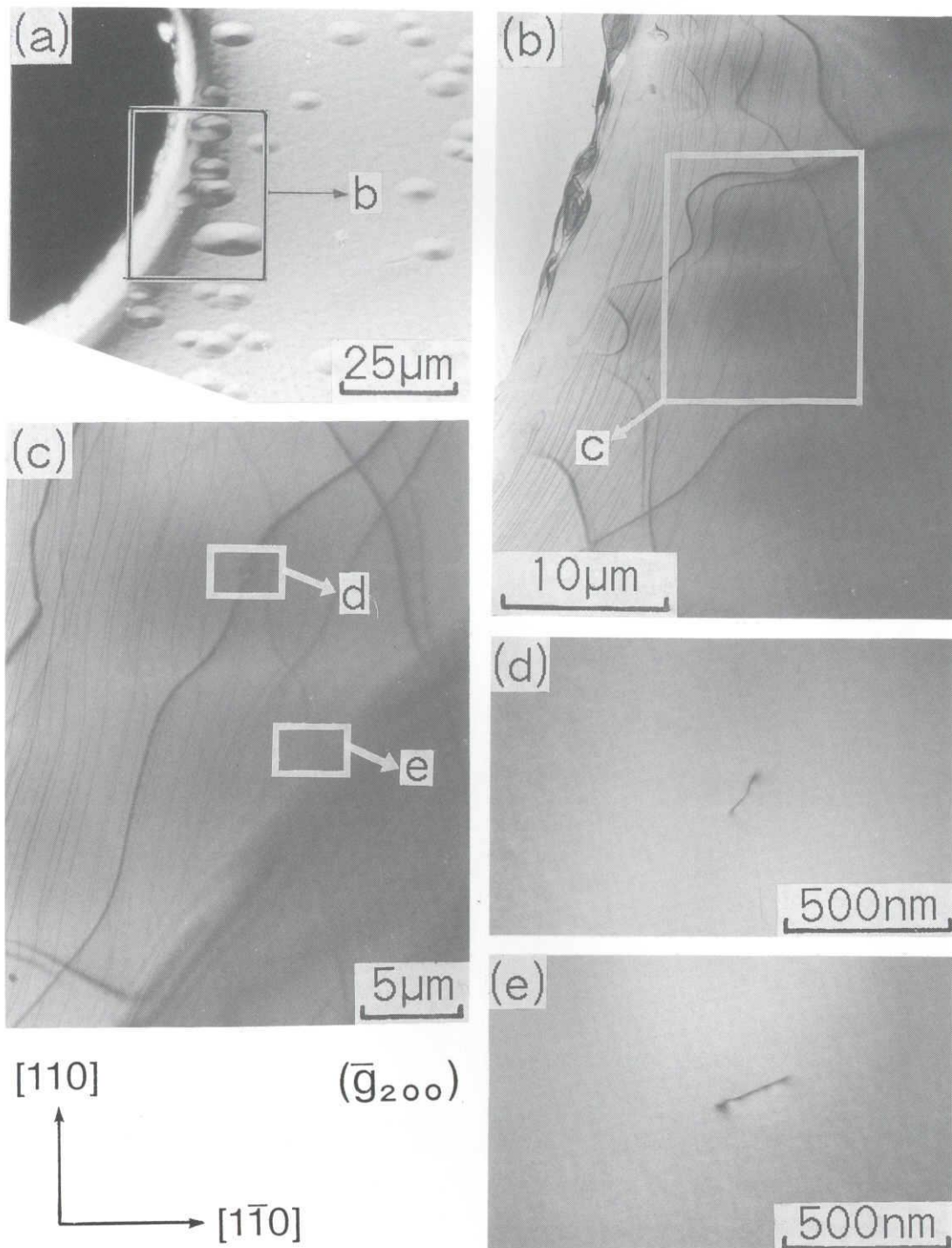


図4-4 楕円形欠陥のTEM観察(I)

(a):TEM試料の光学顕微鏡写真 (b):(a)中の四角形部分の低倍率明視野像
(c):(b)中の四角形部分の明視野像 (d,e):表面欠陥中央部の拡大像

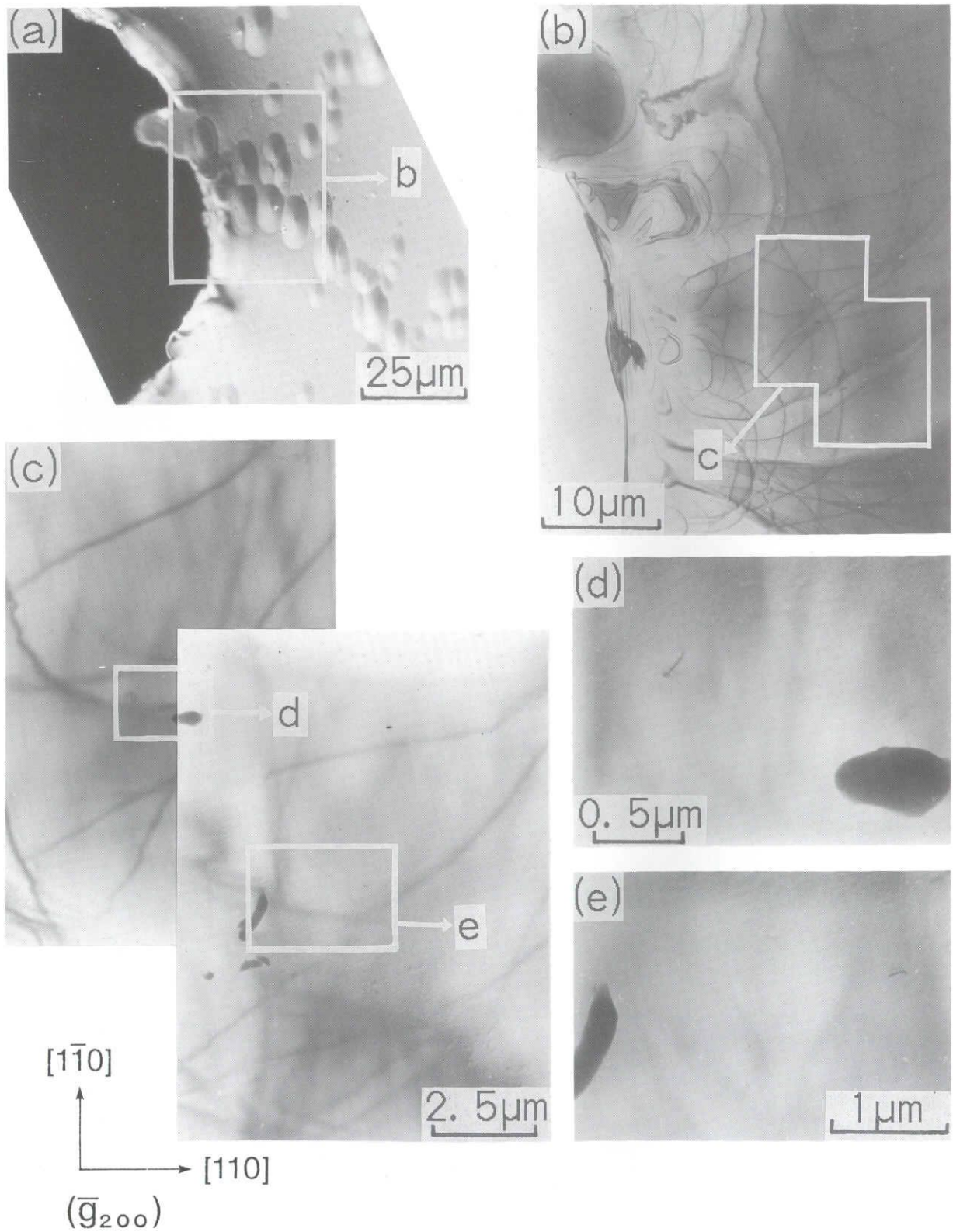


図4-5 楕円形欠陥のTEM観察(Ⅱ)

(a):TEM試料の光学顕微鏡写真 (b):(a)中の四角形部分の低倍率明視野像

(c):(b)中の四角形部分の明視野像 (d,e):表面欠陥中央部の拡大像

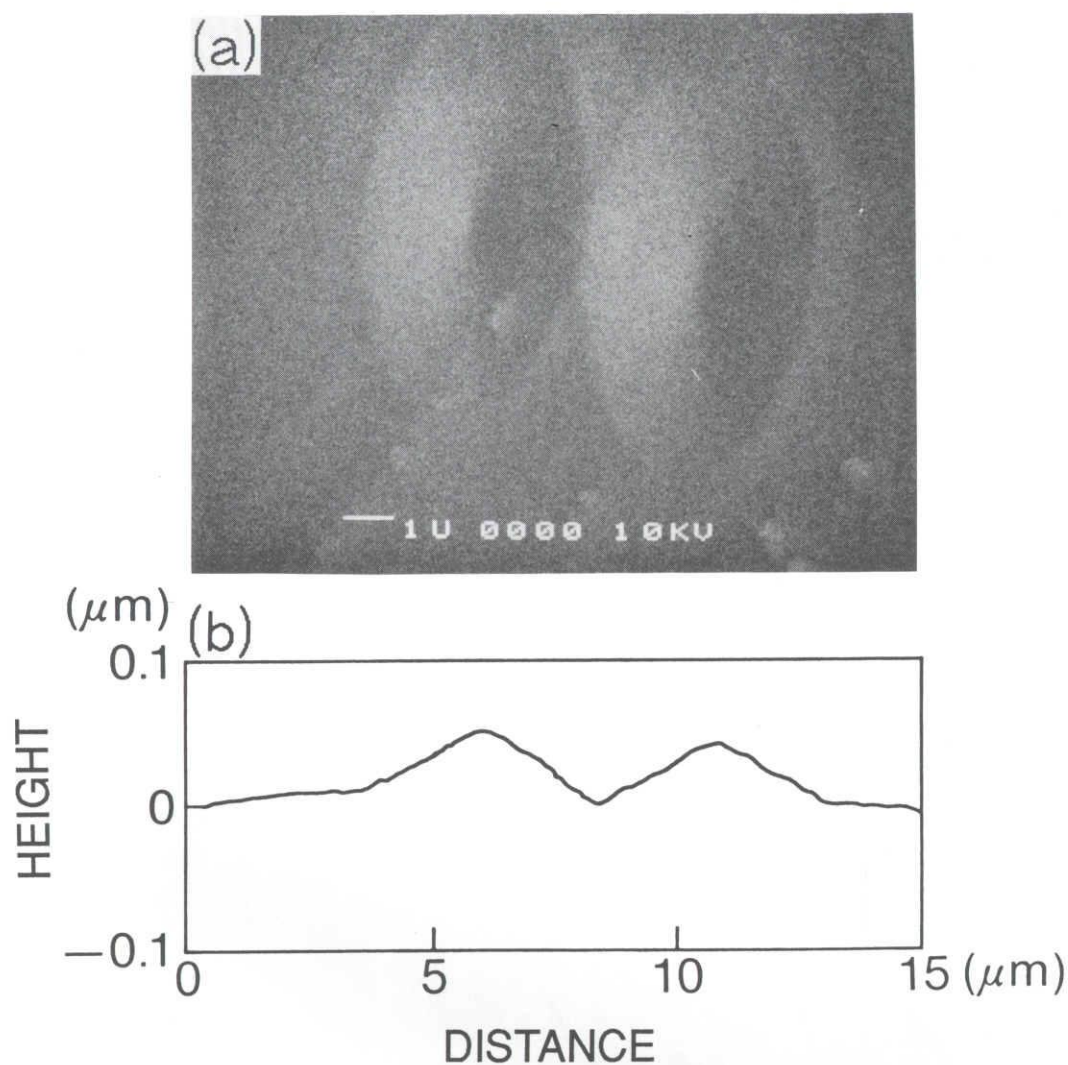


図4-6 楕円形欠陥のSEMによる形状観察

(a):楕円形欠陥のSEM像 (b):楕円形欠陥の高さプロファイル

今まで述べてきたように、1 Torr以下の低い圧力で現れる楕円形欠陥は、基板のKOHエッチピットと1対1の関係で対応し²¹⁾、欠陥中央部には基板から延びてきたと思われる1本の転位が必ず存在し、かつ、エピタキシャル層表面に対して凸の形状である。これらの結果から、以前筆者らの研究グループが指摘したように²¹⁾、楕円形表面欠陥はらせん成分を持つ転位でのスパイラル成長により形成されと考えられる。図4-7は、スパイラル成長による楕円形欠陥形成の様子を模式的に示したもので、このような状況で表面欠陥が形成されると推定される。

NonomuraらはクロライドVPE成長したGaAsエピタキシャル結晶表面に、成長ステップと積層欠陥を持つヒロックを報告している²³⁾。楕円形欠陥はVPE法で見られるヒロックと類似の形状を持つが、このような成長ステップや積層欠陥を持つものは、本実験の中では観察されなかった。

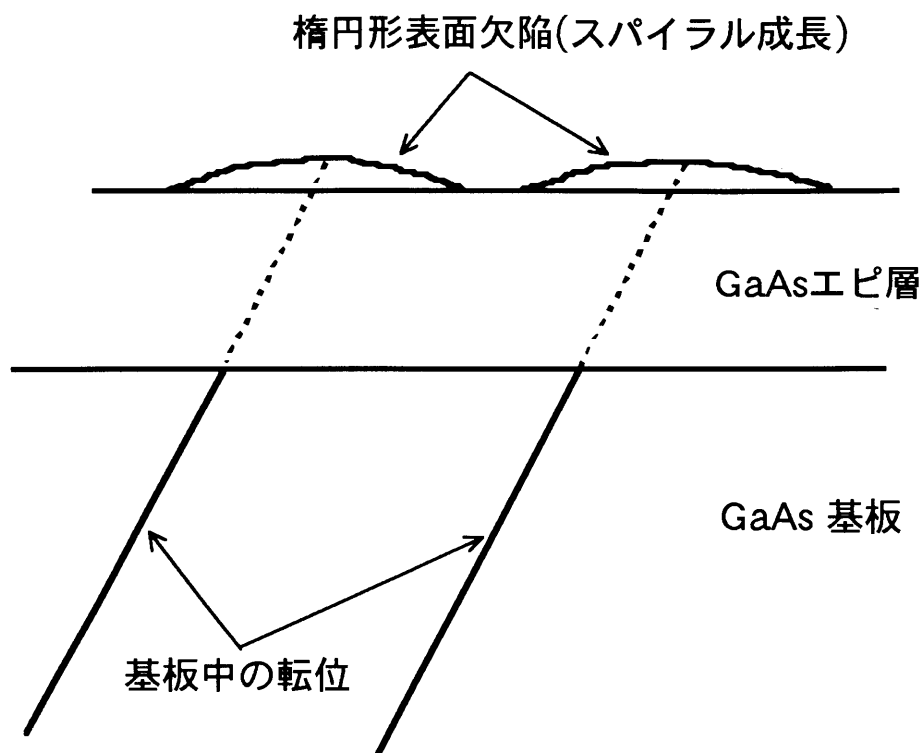


図4-7 楕円形表面欠陥の形成機構

4-3-3 四角形欠陥の観察と形成機構

つぎに、四角形欠陥について検討する。10 Torrで成長したエピタキシャル層表面に形成された四角形欠陥のTEM観察結果を図4-8、4-9、4-10に示す。図4-8aは、TEM試料そのものの光学顕微鏡写真である。図4-8bは、光学顕微鏡写真の四角で囲んだ部分に相当する低倍率の明視野像である。この明視野像では、四角形欠陥のコントラストは全く認められないが、光学顕微鏡写真と比較すると、明らかに四角形

欠陥がこの中に含まれていることが分かる。図4-8cは、図4-8b中の四角で囲まれた部分を拡大した明視野像である。図4-8dおよび4-8eはどちらも図4-8c中の四角形で囲まれた小さい領域を拡大した明視野像であり、四角形欠陥の中央部に相当する。これらの四角形欠陥の中に、先に述べた楕円形欠陥と同様に転位がはっきり認められる。図4-9に示すように、他のTEM観察では積層欠陥と転位が存在したり(図4-9d)、積層欠陥だけが観察されることもある(図4-9c)。

四角形欠陥は、図4-10に示すように、異物を持っていることがある。図4-10aは、TEM試料の光学顕微鏡写真である。図4-10bは、光学顕微鏡写真中の四角で囲まれた部分に相当する低倍率の明視野像である。図4-10cは異物部分の拡大明視野像であり、この異物は母相のエピタキシャル層と結晶学的な関係はないように見える。図4-10eは、異物部の制限視野回折パターンであるが、このパターンは、図4-10fのGaAsエピタキシャル層の回折パターンと同等である。さらに、図4-11に示すように、異物とGaAsエピタキシャル層表面からのオージェスペクトルを比較すると、異物の方でややCとOのピークが強くなっているが、本質的な差はないようである。したがって、この異物は、GaAsの小片であると考えられる。この異物の発生原因および異物の四角形欠陥形成に対する効果は、今のところ不明である。しかし、このような異物の存在する四角形欠陥においても、図4-10dの明視野像に示すように、積層欠陥と転位が観察される。図4-8、4-9、4-10に示したように、四角形欠陥は、通常、1本の転位または積層欠陥またはその両方を持っていることがわかった。

図4-12は、四角形欠陥のSEM像と高さプロファイルを示す。このエピタキシャル層は10 Torrで成長したもので、エピ厚は約4.5 μm である。この四角形欠陥がエピ表面に対し凹であることが、はっきり認められる。四角形欠陥の形成機構は、楕円形欠陥のそれとは明らかに異なると考えられる。なお、四角形欠陥の中央には、線状の $\langle 110 \rangle$ 方向のコントラストが見えるが、これが積層欠陥によるものか否かは不明である。

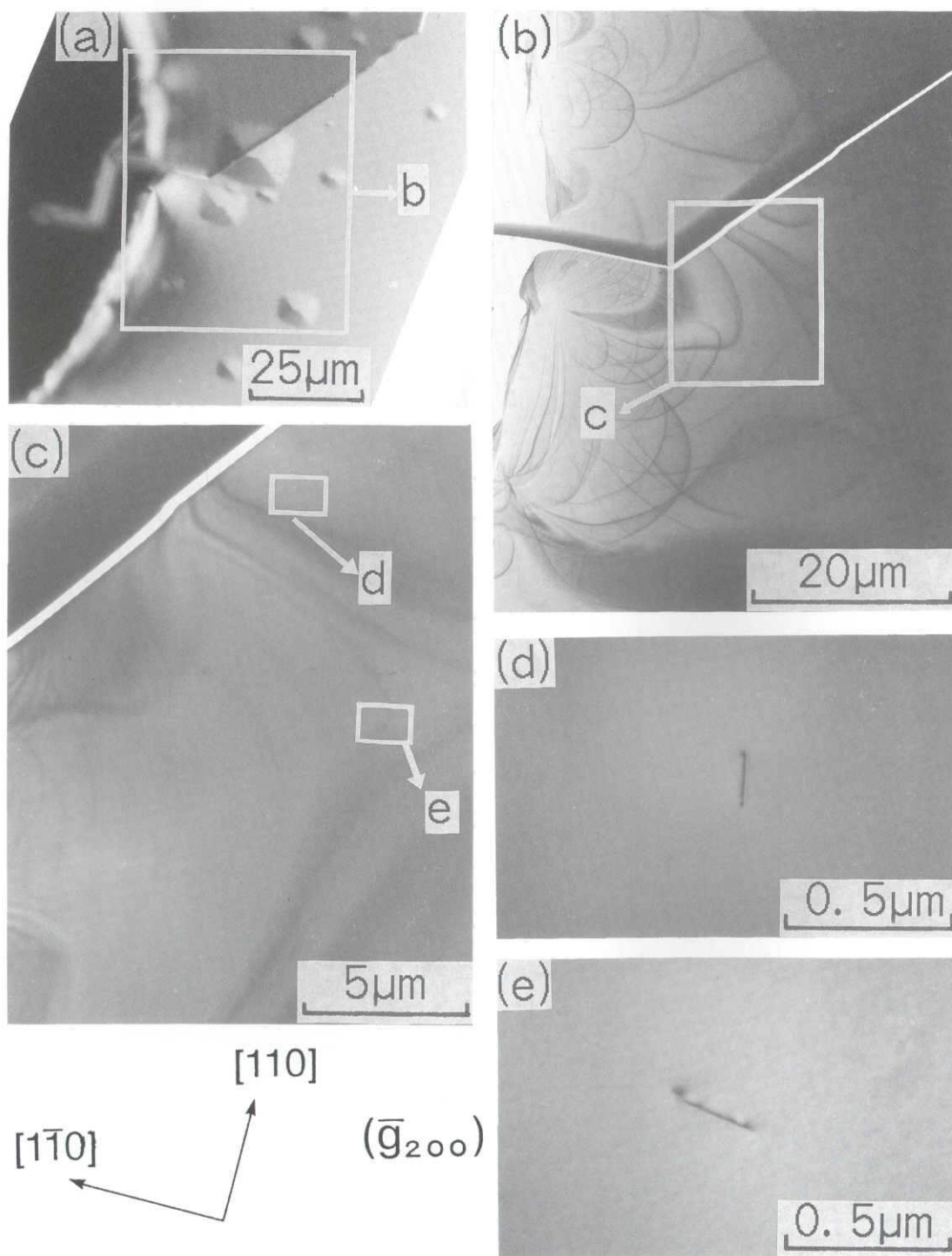


図4-8 四角形欠陥のTEM観察(I)

(a):TEM試料の光学顕微鏡写真 (b):(a)中の四角形部分の低倍率明視野像
(c):(b)中四角形部分の明視野像 (d,e):表面欠陥中央部の拡大像

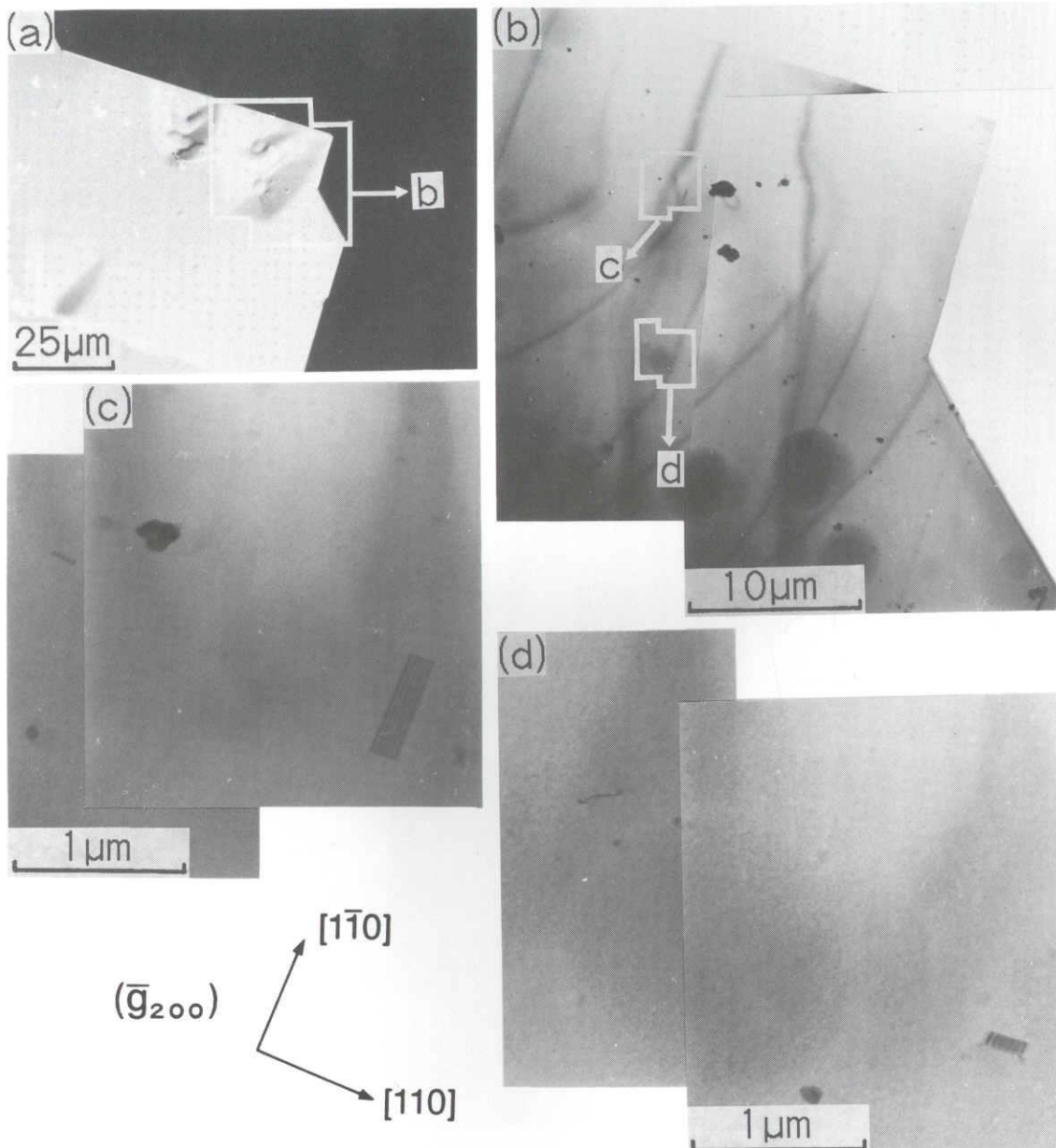


図4-9 四角形欠陥のTEM観察(Ⅱ)

(a):TEM試料の光学顕微鏡写真 (b):(a)中の八角形部分の低倍率明視野像

(c,d):(b)中八角形部分の明視野像

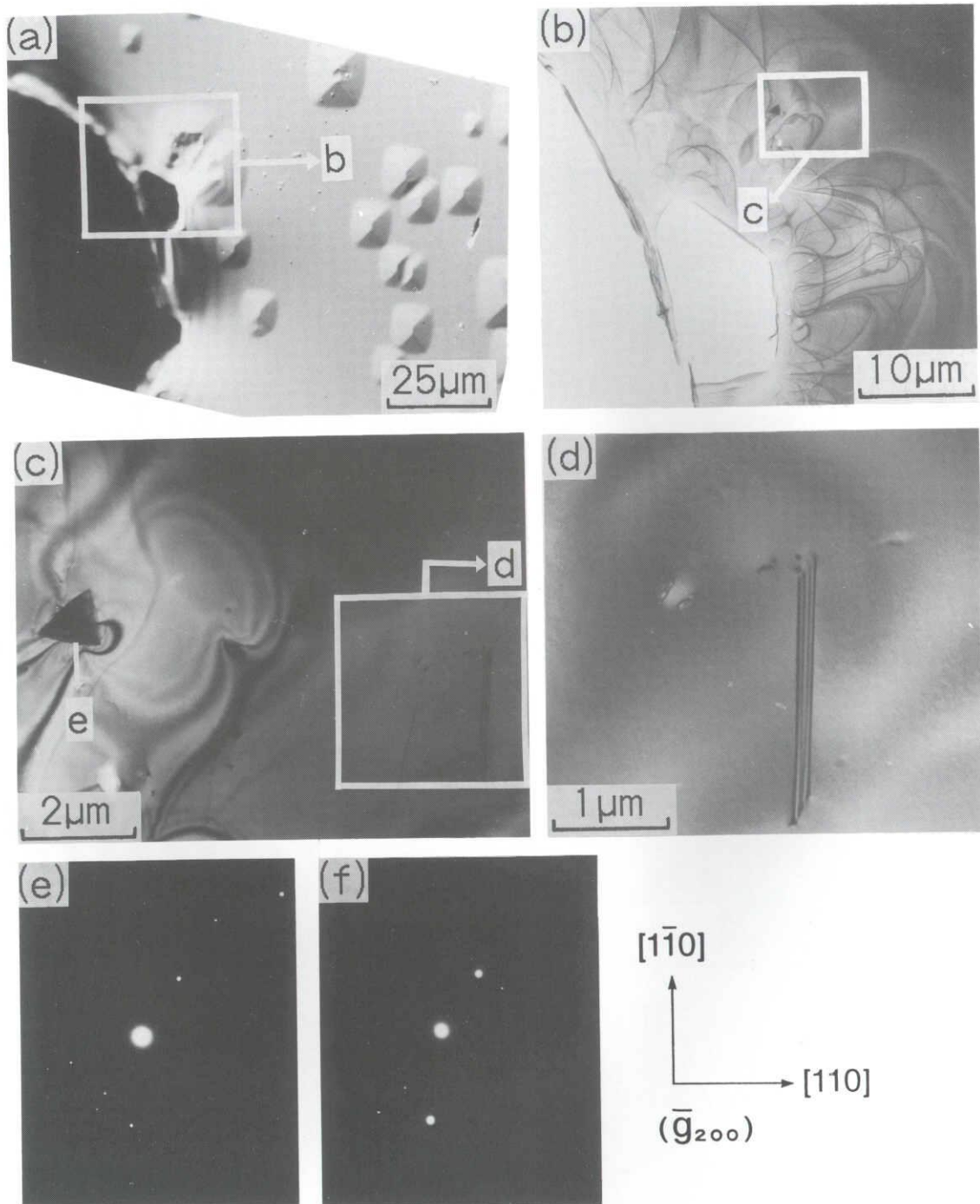


図4-10 四角形欠陥のTEM観察(Ⅲ)

(a):TEM試料の光学顕微鏡写真 (b):(a)中の四角形部分の低倍率明視野像
 (c):(b)中四角形部分の明視野像 (d):(b)中四角形部分の積層欠陥および転位の
 拡大像 (e):異物からの制限視野回折パターン (f):エピタキシャル層からの制
 限視野回折パターン

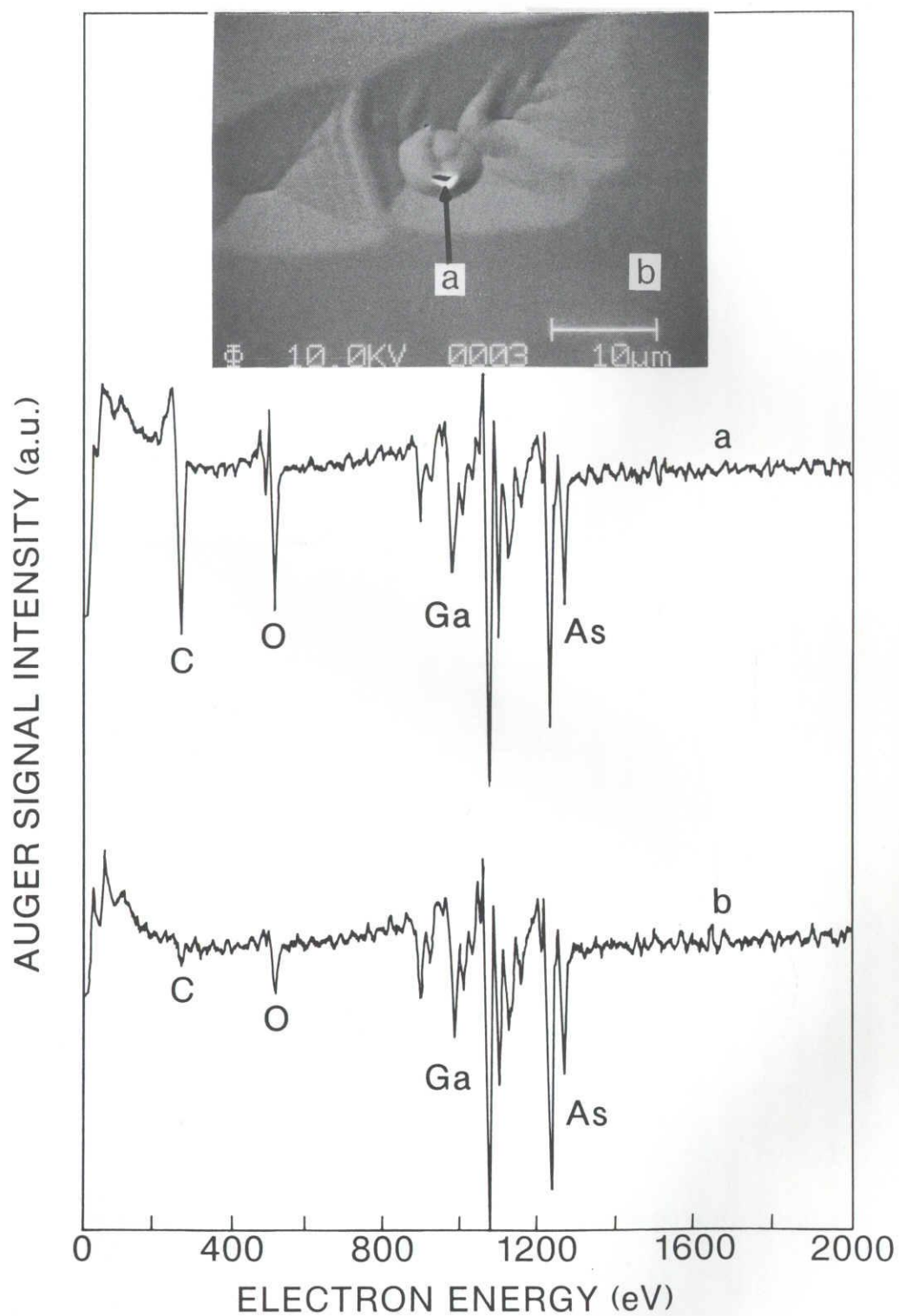


図4-11 四角形欠陥中の異物のオージェ観察

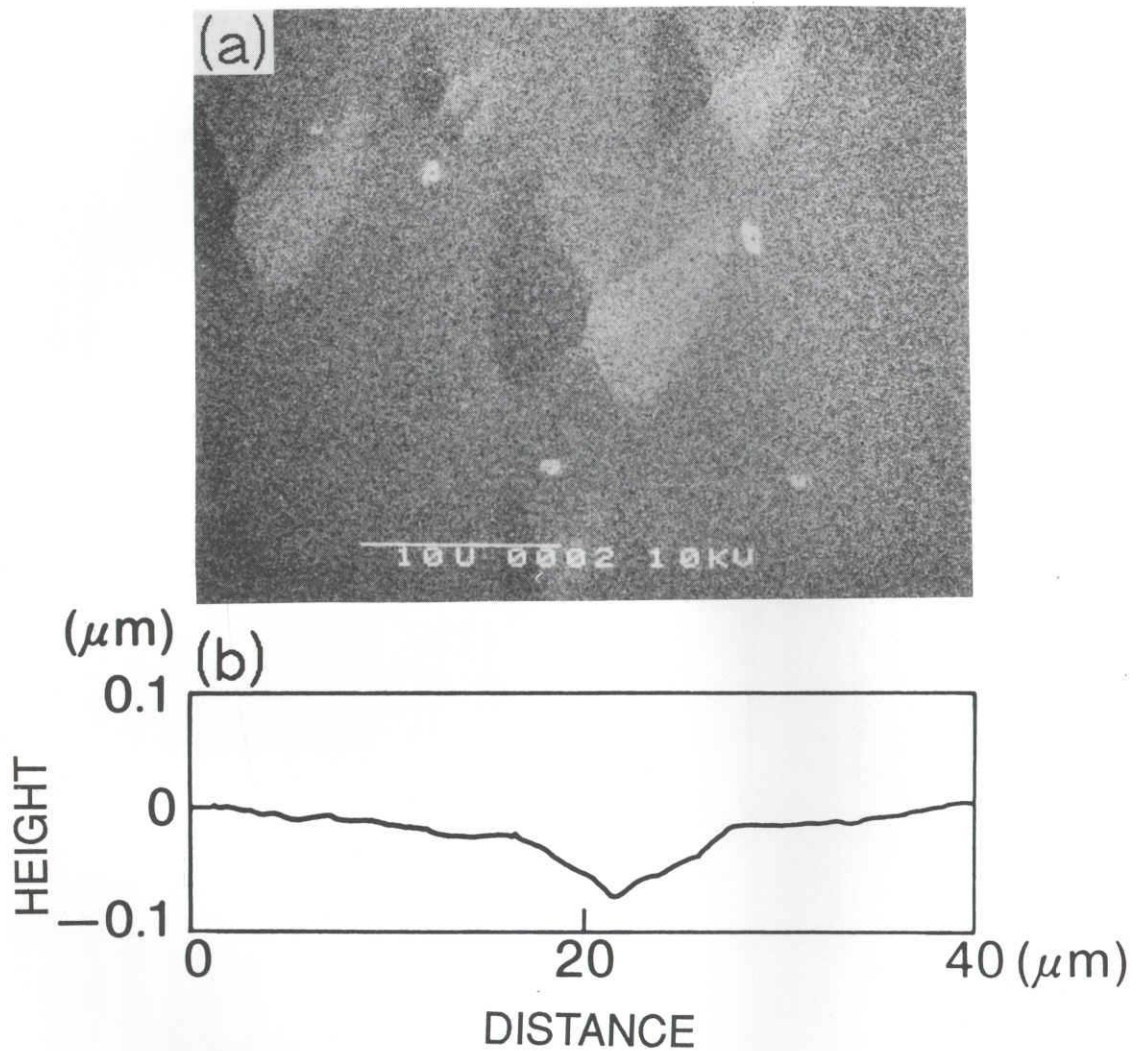


図4-12 四角形欠陥のSEMによる形状観察

(a):四角形欠陥のSEM像 (b):四角形欠陥の高さプロファイル

ここで、四角形表面欠陥の形成機構について検討する。成長停止直後の比較的高温状態では、 AsH_3 の熱分解により極めて活性なH原子が生じる。このH原子が持つエッチング作用により四角形欠陥が生じるのではないかと考えられる。Okuboraらは800°C以上の高温で、 H_2 ガスによるGaAs基板のサーマルエッチングが起きることを報告している²⁴⁾。 H_2 ガスとGaAsの反応は、OMVPE成長で用いられるような温度では起こらない。しかし、 AsH_3 はより低い温度でも充分熱分解し、活性なH原子を

発生することができる。 AsH_3 は基板温度が 500°C 以上のとき、基板表面からのAs抜
けを抑えるため、常時流れている。この AsH_3 から生じたH原子が基板から延びてき
たらせん成分を持つ転位の表面終端部のステップをエッチングする可能性がある。
また、活性なH原子は、エピタキシャル層中に生じた積層欠陥の終端部のステップ
もエッチングする可能性がある。以前から分かっているように、本研究に用いた成
長システムでは、 $\langle 110 \rangle$ 方向へ 2° オフアングルをつけるか、それとも、 730°C 以上
で成長することにより四角形欠陥は現れなくなる²¹⁾。基板面方位のオフアングルに
より、たくさんのステップが表面に形成される。また、高い成長温度では、サーマ
ルラフニングにより表面の原子レベルでの凹凸が増加する²¹⁾。このような状況下で
は、ウェハ面内で均一なH原子によるエッチングが生じ、その結果、四角形欠陥は
生じなくなるのであろう。四角形欠陥の形成機構を模式的に示すと、図4-13のよう
になる。

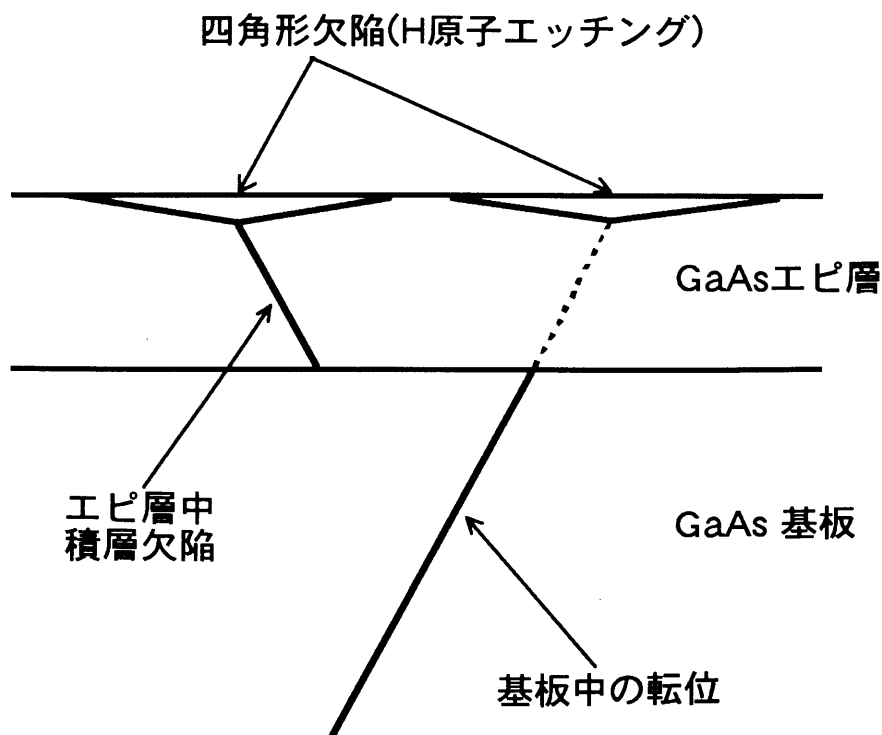


図4-13 四角形表面欠陥の形成機構

最近、Kobayashiらは純 H_2 雰囲気中で、タングステンフィラメントにより発生されたH原子によりGaAs基板がエッチングされることを示した²⁵⁾。彼らの結果は、筆者らの四角形欠陥が AsH_3 から生じたH原子のエッチング作用により形成されるとする考え方を支持している。Kobayashiらは²⁵⁾、700～850℃の比較的高い温度でH原子によるエッチングにより荒れのない表面を得ている。彼らは、基板のオフ角度について何も言及していないので、その効果を含めて本研究の結果と彼らの結果を単純には比較できない。しかし、明らかにされている実験条件の範囲内では、彼らの結果と筆者らの四角形欠陥形成に対する考え方の間に、大きな矛盾はない。TachikawaとMoriは、650℃でのHClによるガスエッチングにより、転位に対応する四角形のエッチピットが発生することを報告している²⁶⁾。彼らが述べている四角形のエッチピットは、本研究の四角形表面欠陥と非常によく似ており、この両者は本質的に同じものであると考えられる。

四角形欠陥の中に、積層欠陥が観察されることを先に示したが、本実験では、積層欠陥の発生は成長温度やV/Ⅲ比に対する依存性は認められなかった。クロライドVPE法で成長したGaAsエピタキシャル層中に見られる積層欠陥との類似性から考えて、これらの積層欠陥は、基板のわずかな汚れに起因するものであろう。したがって、エピタキシャル層中の積層欠陥上に形成される四角形欠陥は、GaAs基板中の転位とは何の関係もなく、基板のKOHエッチピットとも対応がないことになる。図4-3に示した基板との対応がない四角形欠陥は、このエピタキシャル層中の積層欠陥上に生じているものであると考えられる。非常にクリーンな表面を持つGaAs基板上に成長した場合、四角形欠陥と基板のエッチピットの間には、1対1の対応があるはずである。

つぎに、なぜ1 Torrの成長圧力を境にして、表面欠陥の形成プロセスが全く変わってしまうのかについて検討する。1 Torr以下の低い圧力では、加熱されたサセプターから気相中の AsH_3 への熱伝導が小さくなる。このため、 AsH_3 の熱分解の効率

も低くなると考えられる。第2章の四重極質量分析計によるガス分析で示したように、1 Torr付近の圧力より低いところでは、本実験と同じ成長装置で AsH_3 の分解効率が低下することが確認されている。したがって、1 Torr以下の低い圧力では、 AsH_3 から供給されるH原子の量が少なく、エッチングの効果が現れない可能性が高い。このため、凸形状の楕円形欠陥が形成されるのであろう。逆に、高い圧力では AsH_3 から供給されるH原子の量が多く、このH原子が基板から延びてきた転位やエピタキシャル層中に生じた積層欠陥の終端部のステップをエッチングするのであろう。このようにして、高い圧力ではH原子のエッチング作用によりエピ表面に対しへこんだ四角形欠陥が生じると考えることができる。

4-4 まとめ

面方位 $(100) \pm 0.5^\circ$ のGaAs基板上に $630 \sim 650^\circ\text{C}$ で成長したGaAsエピタキシャル層に生じる表面欠陥を光学顕微鏡・SEM・TEMを用いて詳細に観察し以下の結果を得た。

- (1) 1 Torr以下の低い成長圧力で形成される楕円形欠陥は、クロライドVPEで見られるヒロックによく似た形状を持っており、エピタキシャル層表面に対し凸である。表面欠陥の中央部には、必ず1本の転位が観察された。この転位のバーガスベクトルは $a/2\langle 110 \rangle$ であり、基板からのびてきた 60° 転位と考えられる。これらの結果から、らせん成分を含む転位でのスパイラル成長により楕円形欠陥が生じていると考えられる。
- (2) 1 Torr以上の高い成長圧力で形成される四角形欠陥は、エピ表面に対し凹であり、欠陥内部には転位または積層欠陥またはその両方が観察された。この四角形欠陥は、転位または積層欠陥の終端部のステップでの、 AsH_3 の熱分解で生じた活性なH原子のエッチング作用により生じていると考えられる。

- (3) 成長圧力1 Torrを境にした表面欠陥形状の変化は、 AsH_3 の熱分解効率の変化に対応している。すなわち、高い圧力では AsH_3 が熱分解し易くH原子の量が多く存在するので、活性なH原子によるエッチング作用が起き凹の四角形欠陥となり、低い圧力ではエッチング作用を持つH原子の生成量が少ないので、凸の楕円形欠陥が生じるものと考えられる。

[参考文献]

- 1) Naresh Chand and S.N.G. Chu: J. Cryst. Growth 104(1990)485.
- 2) Shang-Lin Weng: J. Vac. Sci. Technol. B5(1987)725.
- 3) K. Fujiwara, K. Kanamoto, Y.N. Ohta, Y. Tokuda and T. Nakayama: J. Cryst. Growth 80(1987)104.
- 4) K. Akimoto, M. Dohsen, M. Arai and N. Watanabe: J. Cryst. Growth 73(1985)117.
- 5) C.T. Lee and Y.C. Chou: J. Cryst. Growth 91(1988)169.
- 6) M. Bafleur, A. Munoz-Yague and A. Rocher: J. Cryst. Growth 59(1982)531.
- 7) M. Shinohara and T. Ito: J. Appl. Phys. 65(1989)4260.
- 8) K. Nanbu, J. Saito, T. Ishikawa, K. Kondo and A. Shibatomi: J. Electrochem. Soc. 133(1986)601.
- 9) M. Shinohara, T. Ito and Y. Imamura: J. Appl. Phys. 58(1985)3449.
- 10) J.C.M. Hwang, T.M. Brennan and A.Y. Cho: J. Electrochem. Soc. 130(1983)493.
- 11) J.K. Kennedy and W.D. Potter: J. Cryst. Growth 19(1973)85.
- 12) J.V. Diloranzo: J. Cryst. Growth 17(1972)189.
- 13) H.T. Minden: J. Cryst. Growth 8(1971)37.
- 14) B.A. Joyce: J. Cryst. Growth 3,4(1968)43.
- 15) B.J. Baliga and S.K. Gandhi: J. Cryst. Growth 26(1974)314.
- 16) S.J. Bass: J. Cryst. Growth 31(1975)172.
- 17) D.H. Reep and S.K. Gandhi: J. Cryst. Growth 61(1983)449.
- 18) M. Mizuta, S. Kawata, T. Iwamoto and H. Kukimoto: Jpn. J. Appl. Phys. 23(1984)L283.
- 19) J. van de Ven, J.L. Weyher, H. Ikink and L.J. Giling: J. Electrochem. Soc. 134(1987)989.
- 20) E.S. Johnson and G.E. Legg: J. Cryst. Growth 88(1988)23.
- 21) H. Mori and S. Takagishi: J. Cryst. Growth 69(1984)23.

- 22) J.L. Weyher and J. van de Ven: J. Cryst. Growth 88(1988)221.
- 23) Y. Nonomura, Y. Okuno and J. Nishizawa: J. Cryst. Growth 46(1979)795.
- 24) A. Okubora, J. Kasahara, M. Arai and N. Watanabe: J. Appl. Phys. 60(1986)1501.
- 25) R. Kobayashi, K. Fujii and F. Hasegawa: Jpn. J. Appl. Phys. 30(1991)L1447.
- 26) M. Tachikawa and H. Mori: Appl. Phys. Lett. 56(1990)2225.

第5章 MBE成長した GaAsエピタキシャル層の表面欠陥

5-1 はじめに

MBE法は、OMVPE法と並んで化合物半導体のエピタキシャル成長技術として、非常に有望な方法である。しかしながら、MBE法には、特有のオーバルディフェクトをはじめとする各種の表面欠陥が存在する。表面欠陥の存在は、デバイス作製に非常に不都合であり、とくに、IC化を考える場合、大きな問題となる。これが、以前よりMBE法の大きな欠点の1つと言われてきた。これら表面欠陥の形成原因を解明し、その発生密度を減少させようとする試みが数多くなされてきた¹⁻¹⁰⁾。分子線セルに起因するオーバルディフェクトは、最近、分子線セルの改良などで、その欠陥密度は100個/cm²以下に改善されている^{11,12)}。

しかし、本章で扱う微小表面欠陥の密度は、基板の転位密度に依存するため、成長条件によっては数万～十万個/cm²にも及ぶことがある。この表面欠陥は、ShinoharaらはSurfboard-Shaped Defectと呼び¹³⁾、NanbuらはD-type defectと呼び¹⁴⁾、また、KanoらはSmall Surface Oval Defectと呼んでいるものである¹⁸⁾。以前より、この表面欠陥は基板の転位に関係するとされており^{14,15)}、筆者らの研究グループでもエッチピット法により基板の転位上にこの欠陥が形成されることを確認し、その発生に対する成長条件依存性(成長温度とAs₄ビーム強度依存性)を明かにした¹⁶⁾。一方、MBE装置のセルシャッター開閉時にセルシャッター周辺のAsないしGaAsの小粒子が基板に飛来し形成されるとする説¹⁷⁾、基板中のAsまたはAs-不純物複合体の析出物が原因であるとする説¹⁸⁾もあり、その形成原因ははっきりしていなかった。本章では、この表面欠陥と基板中の転位との関係やその内部構造を詳細に観察した結果を示し、その形成機構を検討するとともに、この微小表面欠陥発生の成長条件依存性について考察する。

5-2 実験方法

5-2-1 エピタキシャル成長条件

成長に用いた基板は、LEC法またはHB法で成長したもので、全て半絶縁性GaAsである。微小表面欠陥の形成に対する、ABエッチングにより現れるミクロな基板の欠陥の効果を調べるため、表5-1に示すように異なるABエッチピット密度を持つ3種類の基板を準備した。ABエッチングにより現れるエッチピットは、主に、GaAs基板中のAs析出物ないしAs-不純物複合体を反映しているとされている¹⁹⁾。これらの基板の転位密度は、通常市販されているものと同レベルであり、LEC基板の溶融KOHによるエッチピット密度は 10^5cm^{-2} 以下、HB基板のそれは 10^4cm^{-2} 以下である。基板の面方位は $(100)\pm 0.5^\circ$ および (100) から $\langle 110 \rangle$ 方向へ 2° オフ角度を持つもので、MBE装置にセットする前に、硫酸系のエッチング液($4\text{H}_2\text{SO}_4 : 1\text{H}_2\text{O}_2 : 1\text{H}_2\text{O}$)を用いて 50°C で2分間のエッチングを行った。

MBE成長に用いた装置は、1枚成長のVGセミコン社製V-80H型および多数枚同時成長ができる装置の2種類である。どちらの装置も基板の出し入れ用のロードロックチャンバーを持っており、通常の固体ソースを原料とするMBE装置で、成長室の到達真空度は 5×10^{-11} Torr以上である。インジウムフリーの基板ホルダーを用いて、約 $2\mu\text{m}$ のアンドープGaAsエピタキシャル層を成長した。

表5-1 各基板のABエッチピット密度(ABエッチング深さは約 $10\mu\text{m}$)

基板	成長法	ABエッチピット密度 (cm^{-2})
A	LEC	2.5×10^5
B	LEC	3.9×10^4
C	HB	3.1×10^4

GaAs基板中に存在するABピットに関係した結晶欠陥の微小表面欠陥形成に対する影響を確認する実験は、各基板の成長条件が正確に同一になるように、多数枚成長炉を用いて、表5-1に示した面方位 $(100) \pm 0.5^\circ$ のA～Cの基板を同時に成長した。成長条件は、成長速度 $1 \mu\text{m/h}$ 、基板温度 590°C 、 As_4 ビーム強度は 4.5×10^{-5} Torrであった。この成長条件は、成長速度を $1 \mu\text{m/h}$ としたときの微小表面欠陥発生時の成長温度と As_4 ビーム強度依存性を調べて決定したものであり、この条件下では、微小表面欠陥が再現性良く発生する。なお、基板のオフ角度の微小表面欠陥形成に対する効果を調べる実験も同じ成長条件を用いて、面方位 $(100) \pm 0.5^\circ$ のものと $\langle 110 \rangle$ 方向へ 2° オフ角度を持つものの2種類の基板を同時成長することにより行った。成長速度の微小表面欠陥形成に対する影響を調べる実験は、1枚成長のV-80H型MBE装置を用いて、成長温度 590°C 、成長速度 $0.5 \sim 5 \mu\text{m/h}$ の範囲で行った。このときの As_4 ビーム強度は、 $3 \times 10^{-5} \sim 6 \times 10^{-5}$ Torrであった。

5-2-2 エピタキシャル層評価方法

アンドープGaAsエピタキシャル層を成長してから、ノマルスキー型微分干渉顕微鏡により表面観察を行った。その後、転位のエッチピットを出すための溶融KOHによるエッチング、およびABエッチピットを出すためAB溶液(2ml H_2O 、8mg AgNO_3 、1g CrO_3 、1ml HF)によるエッチングを行った。KOHによるエッチングは、表面欠陥との対応を正確にとるために基板の転位によるエッチピット自身があまり大きくなりないように、 $3 \mu\text{m}$ 程度のエッチング深さに抑えた。これは、エッチピットがあまり大きくなると、基板の転位密度が高い部分では、隣接するエッチピットが重なり1つ1つの区別が困難となるからである。エピタキシャル層の厚さは $1 \sim 2 \mu\text{m}$ 程度なので、エピタキシャル層は完全にKOHエッチングにより除去されている。また、ABエッチングによるピットは深さ方向にエッチングが進んでも維持されるため、エッチング深さに比例してエッチピット密度が増加する¹⁹⁾。このため、本実験では、エ

エッチング深さを10 μm の一定になるようにした。エッチング後の表面観察もノマルスキー型微分干渉顕微鏡により行った。

表面欠陥の形状のSEM観察は、微小な凹凸検出が可能な、検出器を2基備えたSEM(エリオニクス製ESA-3000型)により行った。また、表面欠陥の内部構造の観察はTEMの平面観察により行った。TEM観察用試料は、第4章の低圧OMVPE法の表面欠陥観察と同様の方法で作製した。表面欠陥そのものを確実に観察できるように、最初の粗研磨から最終のアトムミリングまで、全ての研磨は基板側から行った。TEM観察は、日立製HU-3000型超高压透過電子顕微鏡を用い、加速電圧2000kVで行った。超高压電子顕微鏡観察では損傷が問題となるが、エピタキシャル層に近い数 μm 程度の厚さの試料を観察するために用いたものである。

5-3 実験結果と考察

5-3-1 微小表面欠陥と基板の転位との関係

本節においては、微小表面欠陥と基板の転位および基板中のAs析出物ないしAs-不純物複合体との関係を明確にするため、溶融KOHとAB溶液を用いて行ったエッチピット法の結果を述べる。

図5-1と5-2は、高ABエッチピット密度の基板Aを用いた場合の結果である。図5-1aは、成長後の表面の光学顕微鏡写真である。図5-1bは、図5-1aと同一場所のKOHエッチング後の表面写真である。KOHエッチピットは、通常よく見られる六角形状とは少し異なっているが、これはエッチング深さが浅いためであると思われる。両方の写真を比較すると微小表面欠陥と基板のエッチピットが1対1に対応することが、明瞭に分かる。すなわち、基板の転位上に微小表面欠陥が形成されている。図5-2aは、同じく基板Aを用いて成長したエピタキシャル層表面の写真である。図5-2bは、図5-2aと同一場所のABエッチング後の表面写真である。ABエッチピットを矢印で示してある。線状のコントラストは、転位を反映するものである。ABエッチ後の表面

には、エッチングされてなくなった微小表面欠陥の形跡が認められる(例えば図5-2b中の α で示すように)。図5-2aと図5-2bを比較すると、微小表面欠陥とABエッチピットの間には、はっきりした対応が認められない。

ABエッチピット密度の小さい基板Bに対する結果を図5-3、図5-4に示す。やはり、基板Aに対する結果と同様に、微小表面欠陥とKOHエッチピットは1対1に対応するが、微小表面欠陥とABエッチピットとの対応はほとんど認められない。

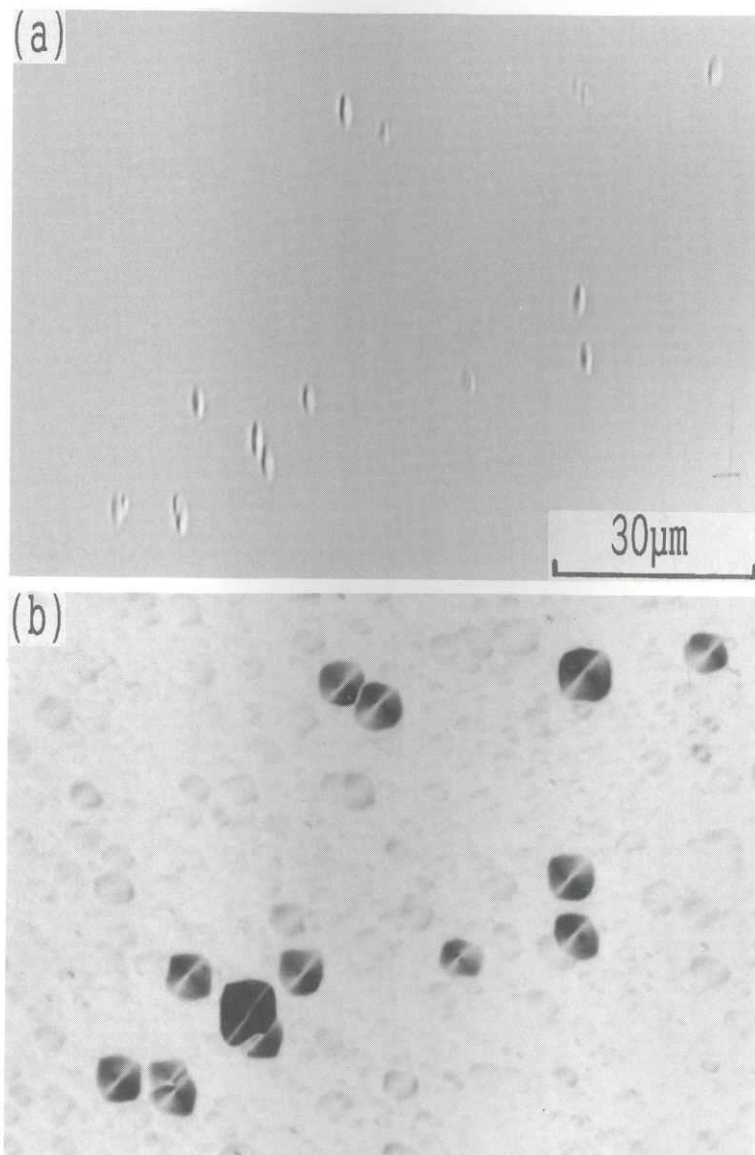


図5-1 基板Aにおける微小表面欠陥とKOHエッチピットとの対応
(a):成長後の表面写真 (b):同一場所のKOHエッチ後の表面

図5-5は、微小表面欠陥とエッチピットのマクロな対応を観察したものである。図5-5aは、基板Aを用いて成長したエピタキシャル層表面を低倍率で観察したものである。図5-5bは、同一場所をKOHエッチングしたあとの表面写真である。両者を比較すると、微小表面欠陥とGaAs基板のKOHエッチピットのマクロな対応が、はっきり認められる。

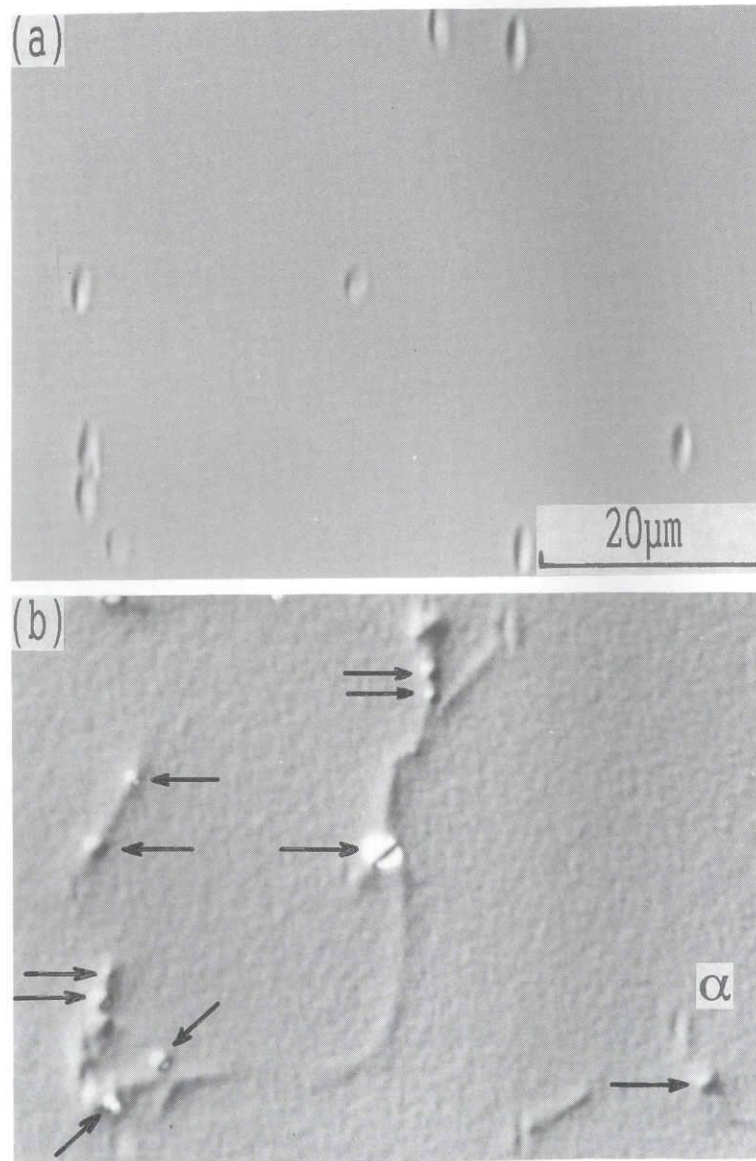


図5-2 基板Aにおける微小表面欠陥とABエッチピットとの対応(→はABピット)
(a):成長後の表面 (b):同一場所のABエッチ後の表面

さらに、上記と全く同じ結果が、HB基板(基板C)を用いた場合にも得られた。すなわち、微小表面欠陥は基板のKOHエッチピットと1対1に対応するのに対し、微小表面欠陥と基板のABエッチピットの間には明確な対応関係は認められなかった。ここに示した基板A～Cの結果は、先にも述べたように、多数枚成長炉を用いて同時に成長したものである。

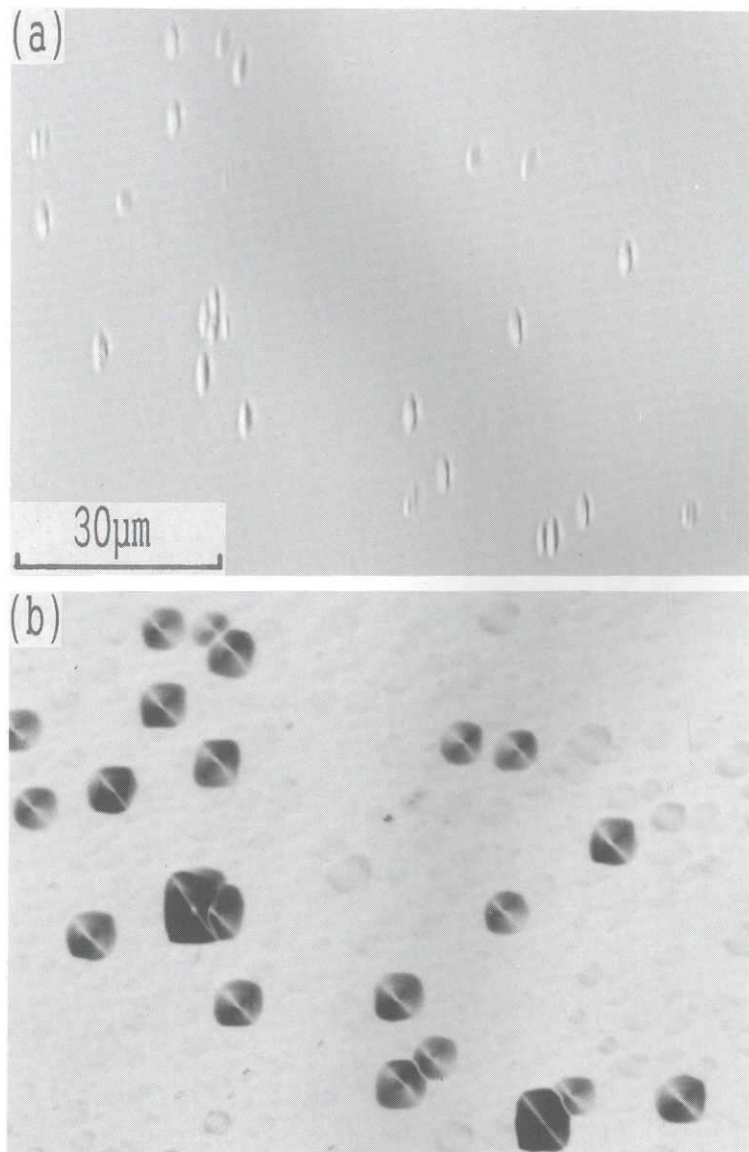


図5-3 基板Bにおける微小表面欠陥とKOHエッチピットとの対応
(a):成長後の表面写真 (b):同一場所のKOHエッチ後の表面

以上の結果から明らかなように、本実験の範囲内では、Kanoらが報告したようなGaAs基板中のAs析出物ないしAs-不純物複合体の微小表面欠陥形成に対する影響は全く認められなかった。このように、基板の転位は微小表面欠陥と完全に対応しており、さらに、Shinoharaらが報告しているようなセルシャッター開閉の微小表面欠陥形成に対する効果も全く認められなかった。したがって、基板の転位は、この表面欠陥形成に対して本質的な役割を果たしているものと考えられる。

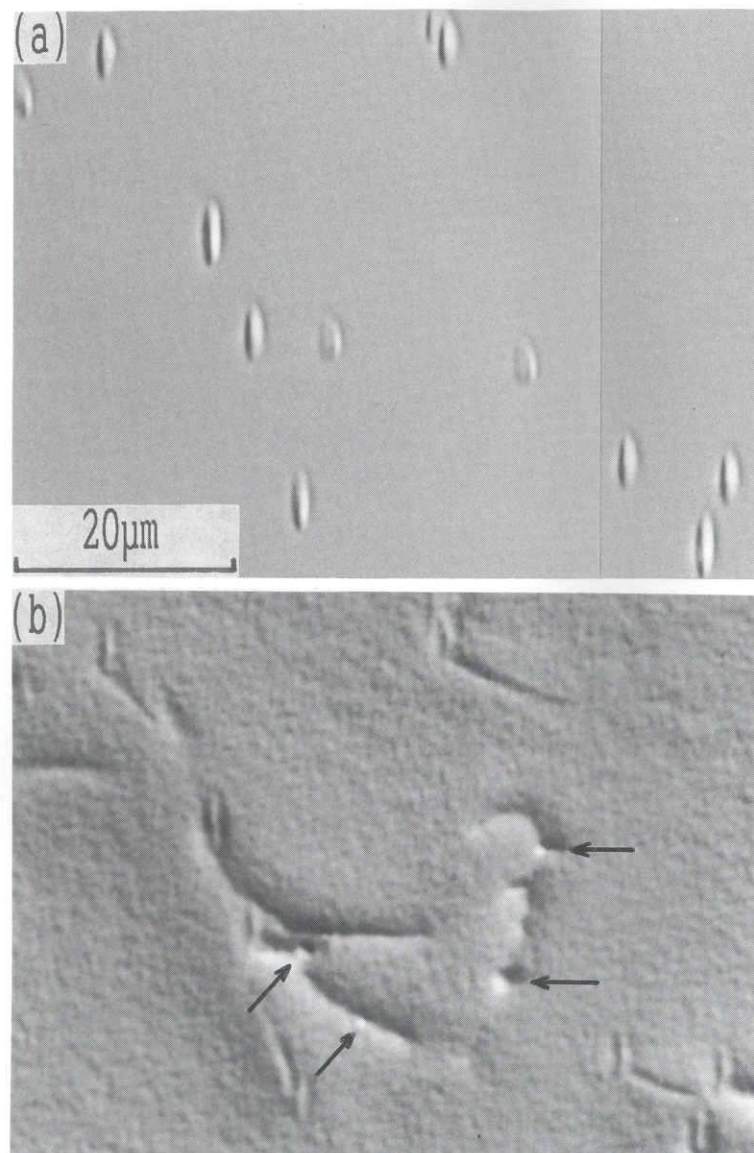


図5-4 基板Bにおける微小表面欠陥とABエッチピットとの対応(→はABピット)
(a):成長後の表面 (b):同一場所のABエッチ後の表面

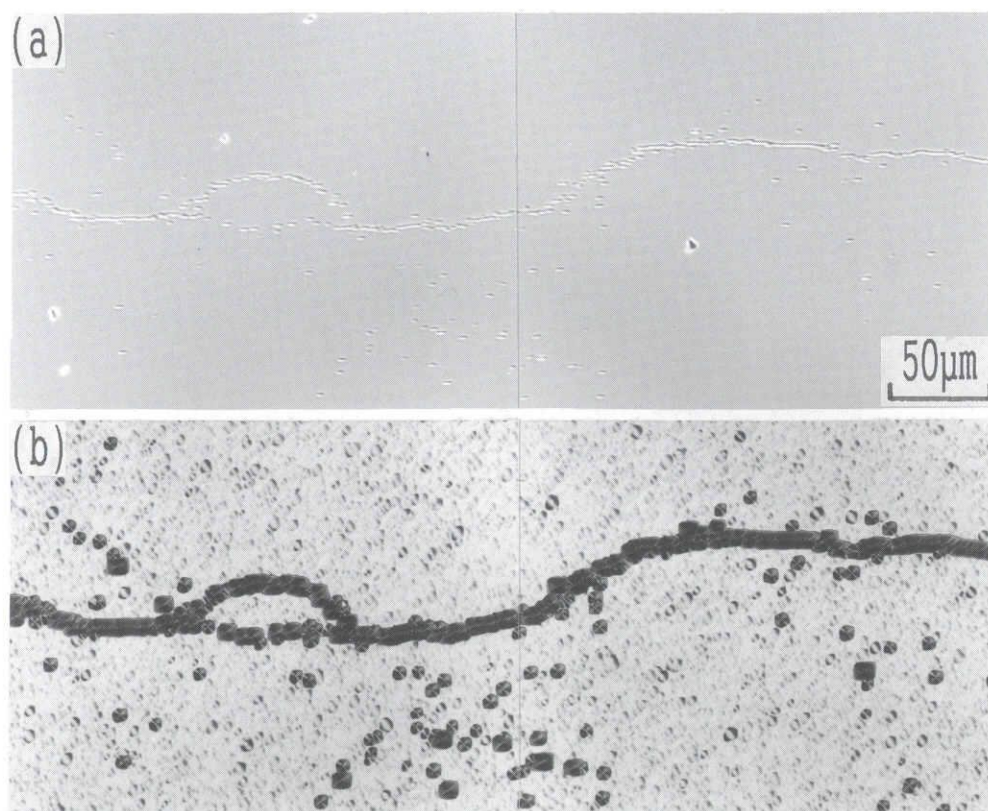


図5-5 基板Aにおける微小表面欠陥とKOHエッチピットのマクロな対応
(a):成長後の表面 (b):同一場所のKOHエッチ後の表面

5-3-2 透過電子顕微鏡による表面欠陥の観察

基板の転位が表面欠陥の形成原因となる機構としては、前章で述べた低圧OMVPE法の楕円形表面欠陥のように、スパイラル成長が考えられる。もし、スパイラル成長により微小表面欠陥が生じているとすれば、表面欠陥の中央部に基板からのびてきた転位が観察されるはずである。

図5-6は、超高圧電子顕微鏡による観察結果を示す。これは、基板Aを用いた結果である。図5-6aは、TEM試料そのものの表面写真である。図5-6a中の四角で囲んだ部分と同一場所の低倍率の明視野像を図5-6bに示す。 $\alpha \sim \zeta$ で示す微小表面欠陥が、明視野像中で等厚干渉縞が欠陥部で変化していることにより、はっきり認められる。図5-6cは、図5-6b中の四角で囲んだ部分の拡大明視野像であり、この中には、図中 β

と γ の2つの微小表面欠陥が含まれている。図5-6dに示すように、微小表面欠陥 γ の中央部には1本の転位が観察される。この回折条件では、微小表面欠陥 β 中の転位は見えていない。さらに、微小表面欠陥 α と δ の中心部の拡大明視野像を示す図5-6eと5-6fにも1本の転位が観察される。以上に述べたように、微小表面欠陥の中心部には、基板からのびてきたと考えられる1本の転位が必ず観察される。また、回折条件を変え

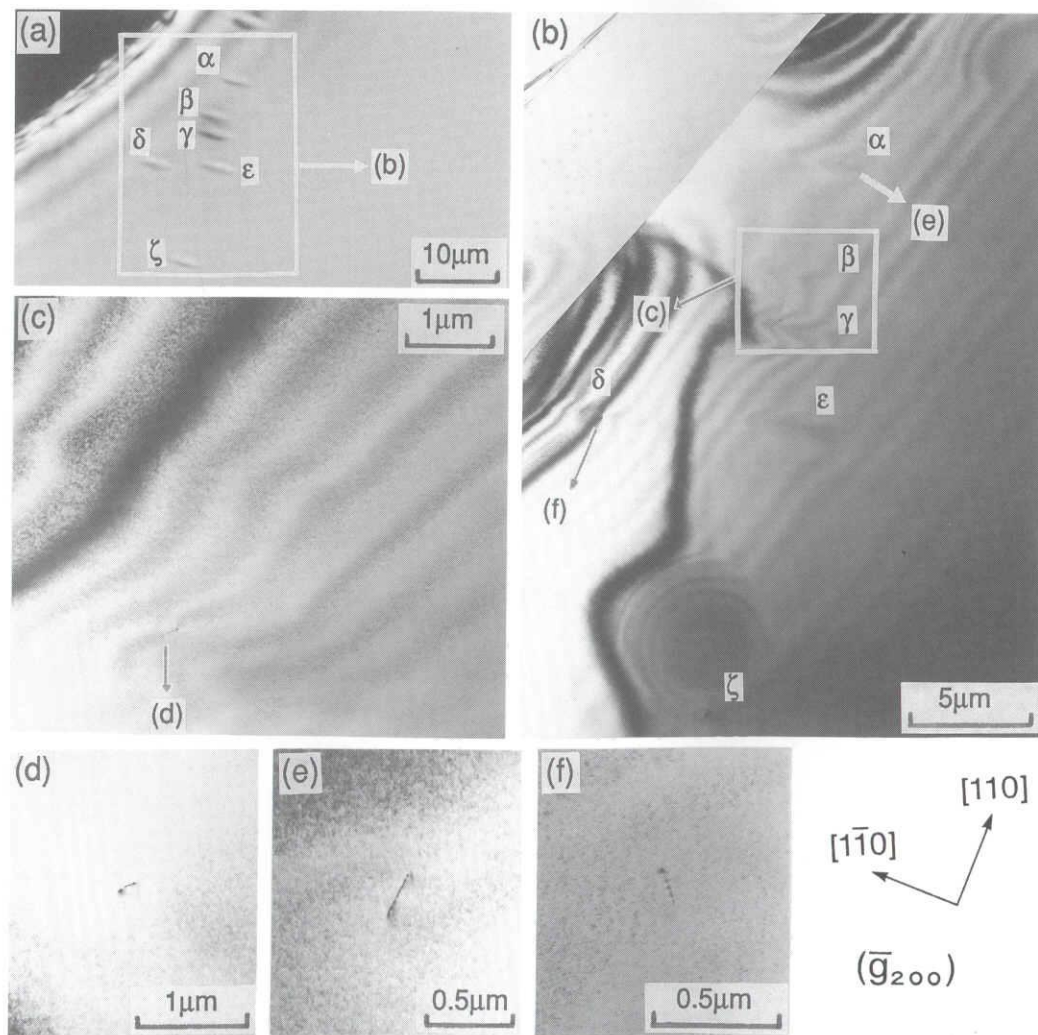


図5-6 微小表面欠陥の超高圧透過電顕観察

- (a):TEM試料の光学顕微鏡写真 (b):(a)中四角形部分の低倍率明視野像
(c):(b)中四角形部分の明視野像 (d):微小表面欠陥 γ 中の転位
(e):微小表面欠陥 α 中の転位 (f):微小表面欠陥 δ 中の転位

ても転位以外の格子欠陥は観察されなかった。これらの転位のバーガースベクトルは $a/2\langle 110 \rangle$ であり、らせん成分を含む 60° 転位であると考えられる。基板BとCに対しても同じ結果が得られている。

図5-7aは、微小表面欠陥のSEM写真である。図5-7bは、SEMの検出器の信号を処理して得られた高さプロファイルである。低圧OMVPE法の楕円形欠陥と同様に、エピタキシャル層表面に対して凸であることが分かる。

以上の結果から、微小表面欠陥は図5-8に示すように、基板中のらせん成分を含む転位でのスパイラル成長により生じているものと考えられる。

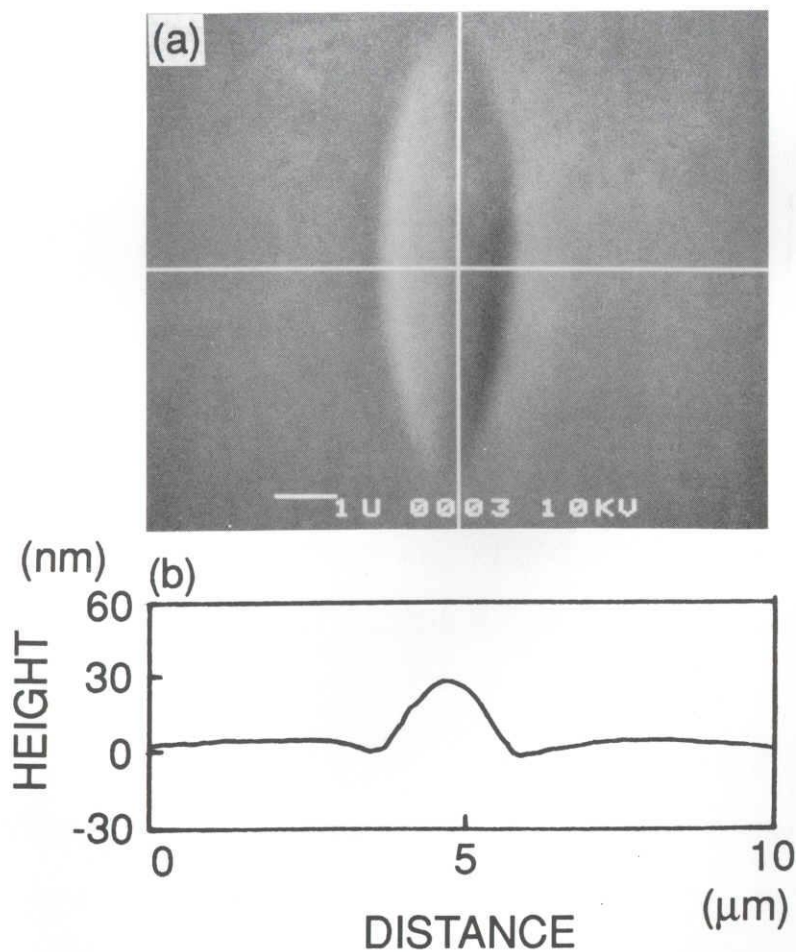


図5-7 微小表面欠陥のSEMによる形状観察

(a):微小表面欠陥のSEM (b):微小表面欠陥の高さプロファイル

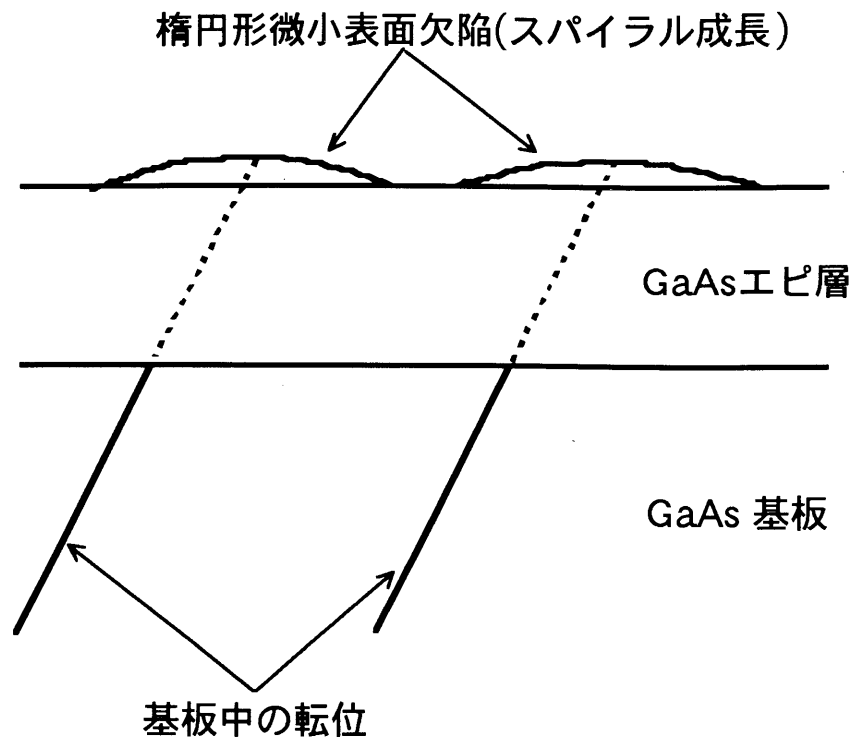


図5-8 橢円形微小表面欠陥の形成機構

5-3-3 微小表面欠陥発生の成長条件依存性

微小表面欠陥は以上に述べたように、スパイラル成長により生じていると考えられるが、ここでは、微小表面欠陥発生に対する成長条件の影響についての実験結果を示し、スパイラル成長モデルの妥当性を検証する。

5-3-3-1 成長速度の効果

図5-9は、成長速度の効果を予測する概念図である。図5-9aはスパイラル成長の模式図を示し、図5-9bは成長速度を大きくすると、2次元核形成が支配的となり、基板表面に顔を出した転位によるステップの存在効果が消失してしまう様子を示している。すなわち、ある程度成長速度が大きくなると、微小表面欠陥は発生しなくなるはずである。

図5-10は、 $0.5\mu\text{m/h}$ から成長速度を大きくしたときのエピタキシャル成長後の光学顕微鏡表面写真である。これらのエピタキシャル層の厚さは約 $1\mu\text{m}$ と一定で、基板Aを用いた場合の結果である。成長速度が大きくなるにつれて、表面欠陥のサイズが小さくなり、 $4\mu\text{m/h}$ の成長速度では完全に消失している。スパイラル成長による微小表面欠陥形成を仮定したモデルに矛盾しないことが分かる。

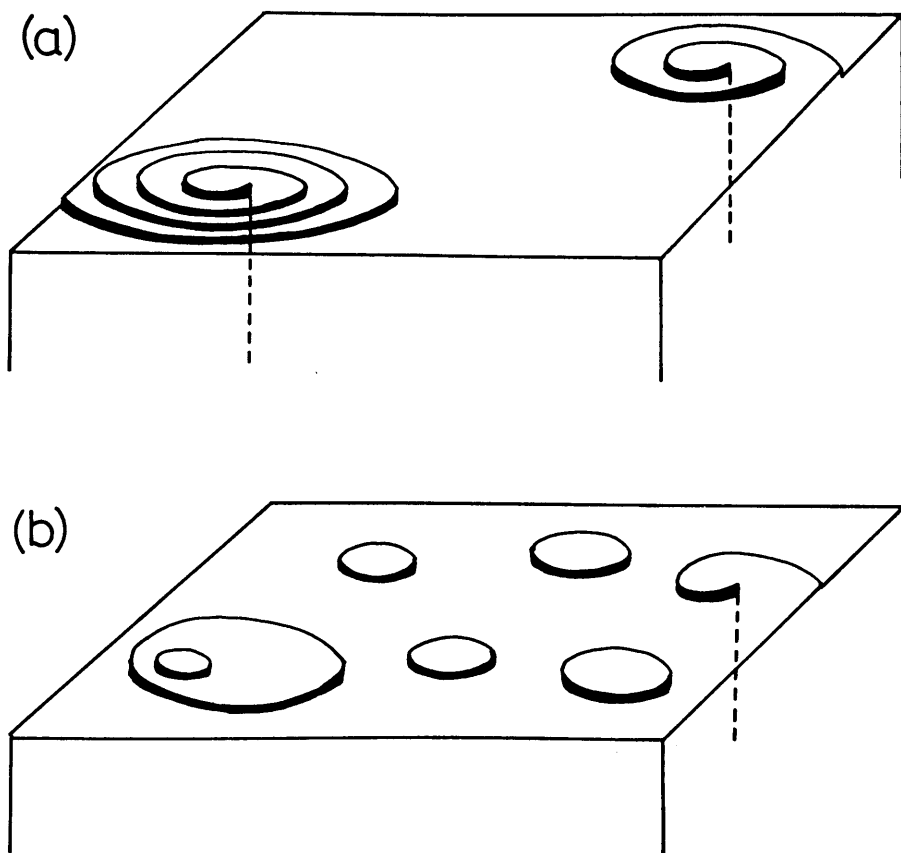


図5-9 エピタキシャル成長の模式図
(a):スパイラル成長 (b):2次元核形成

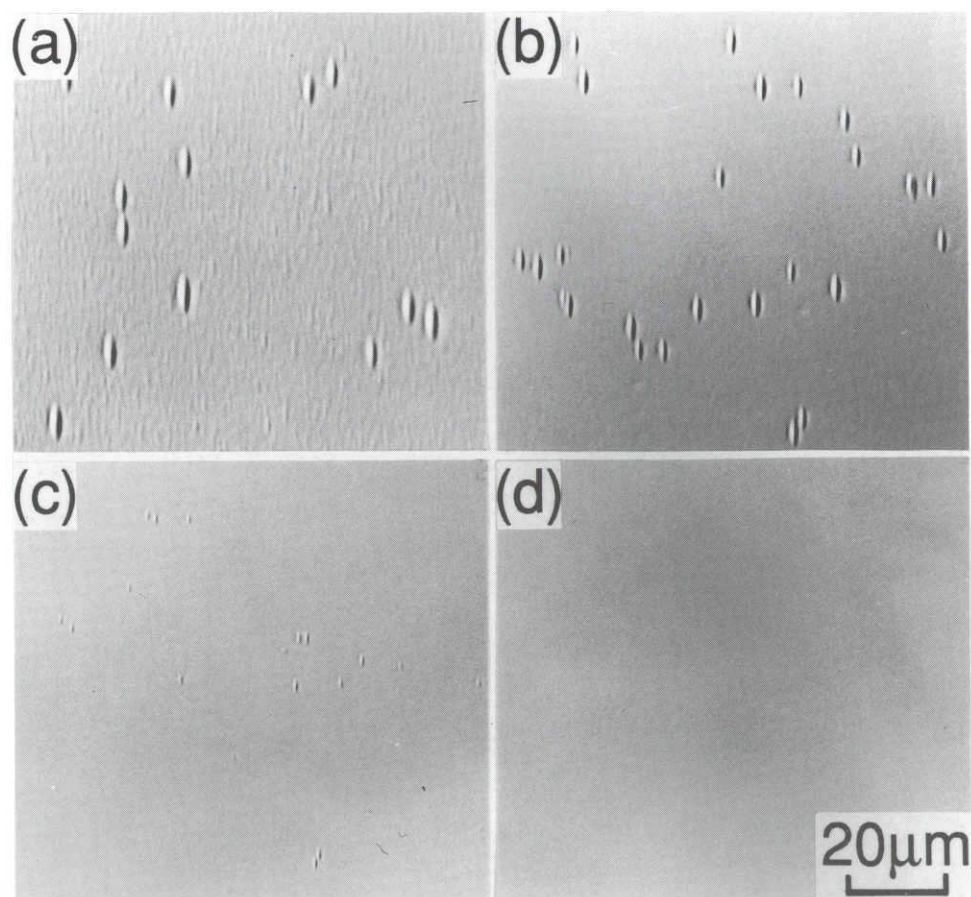


図5-10 微小表面欠陥発生に対する成長速度の効果
(a): $0.5\mu\text{m/h}$ (b): $1\mu\text{m/h}$ (c): $2\mu\text{m/h}$ (d): $4\mu\text{m/h}$

5-3-3-2 基板のオフ角度依存性

図5-11は、成長に用いる基板面方位を(100)からわずかに傾斜させたときの表面の模式図を示す。このように、オフ角度を持つ基板では、表面にステップが数多く発生するため、基板中の転位が表面に顔を出していても、そのステップによる効果は、顕著にはならず、微小表面欠陥は発生しなくなるはずである。図5-12は、基板Aの $(100)\pm 0.5^\circ$ の面方位のものと、(100)から $\langle 110 \rangle$ 方向へ 2° オフ角度をつけたものを同時に成長した後のエピタキシャル層表面の光学顕微鏡写真である。スパイラル成長による微小表面欠陥形成を仮定したモデルに矛盾せず、オフ角度がある基板では、微小表面欠陥は発生しない。基板BとCでも同様の結果が得られている。

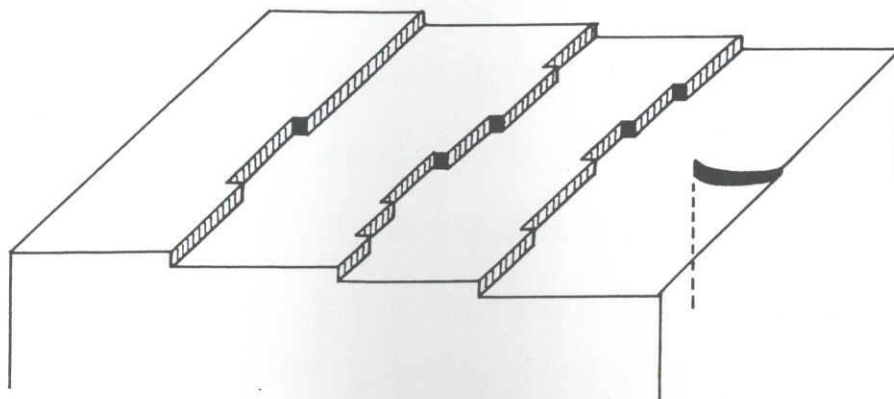


図5-11 オフ角度のある基板表面の模式図

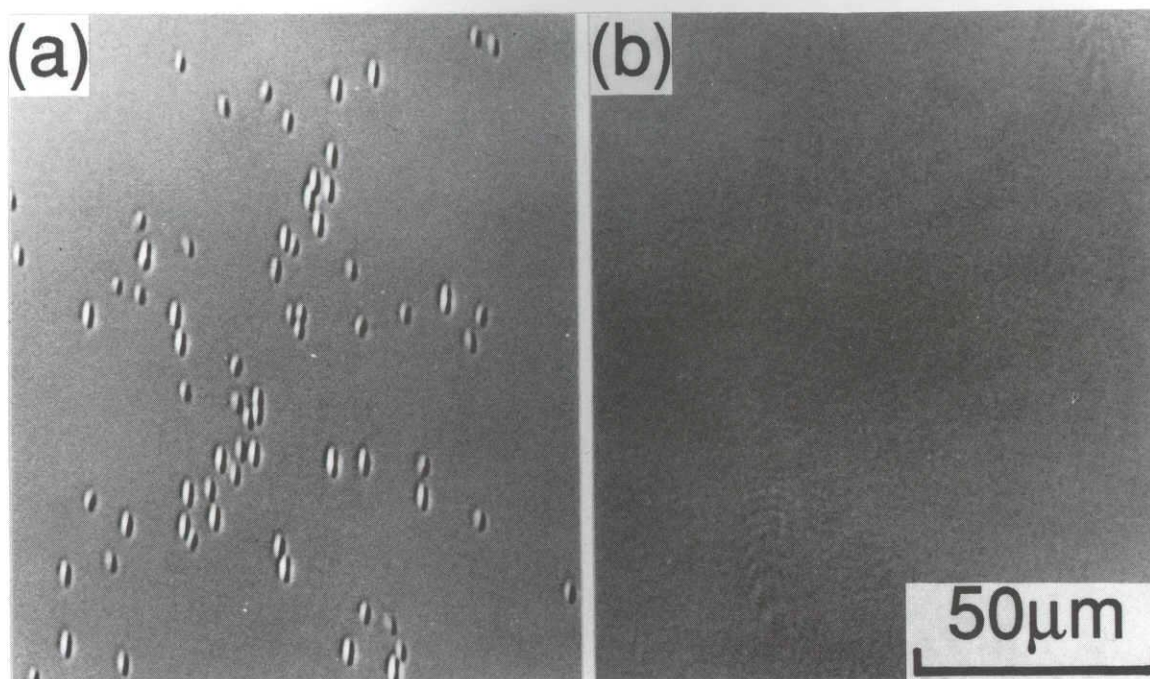


図5-12 微小表面欠陥発生に対する基板オフ角度の効果

(a): $(100) \pm 0.5^\circ$ (b): $(100) + 2^\circ \rightarrow \langle 110 \rangle$

5-3-3-3 成長温度と成長時のAs₄ビーム強度の効果

一般にサーマルラフニングと呼ばれる現象があり、図5-13の模式図に示すように、成長温度が高くなると表面に原子レベルの凹凸が生じる¹⁹⁾。GaAsの場合、Asの解離が生じ易いため、成長温度のほかに成長時のAs₄ビーム強度を変化させても、基板表面からのAsの解離の仕方に変化が生じ基板表面での原子レベルの凹凸に変化が生じる可能性がある。すなわち、成長温度が高くなるか、同じ成長温度でもAs₄ビーム強度が弱くなると基板表面からのAsの解離が増え、基板の原子レベルでの凹凸が激しくなる。この状態では、基板中の転位が表面に顔を出すことにより生じるステップの効果は隠されてしまうはずである。

また、As₄ビーム強度は、サーマルラフニングに対する影響だけでなく、成長表面でのGaのマイグレーションに対する影響も持つ²⁰⁾。すなわち、同じAs₄ビーム強度であれば、成長温度が低い程Gaのマイグレーションは小さくなり、同じ成長温度であれば、As₄ビーム強度が強い程Gaのマイグレーションが阻害される効果がある。

以上の考え方をもとに、筆者らの研究グループで発表した微小表面欠陥発生に対する成長温度とAs圧依存性に関する実験結果¹⁶⁾について検討してみる。図5-14は、微小表面欠陥が発生するAs₄ビーム強度・成長温度領域を示すマップであり(発生領域は斜線部)、図5-15は、図5-14中のa～fに対応するエピタキシャル層表面の光学顕微鏡写真である。

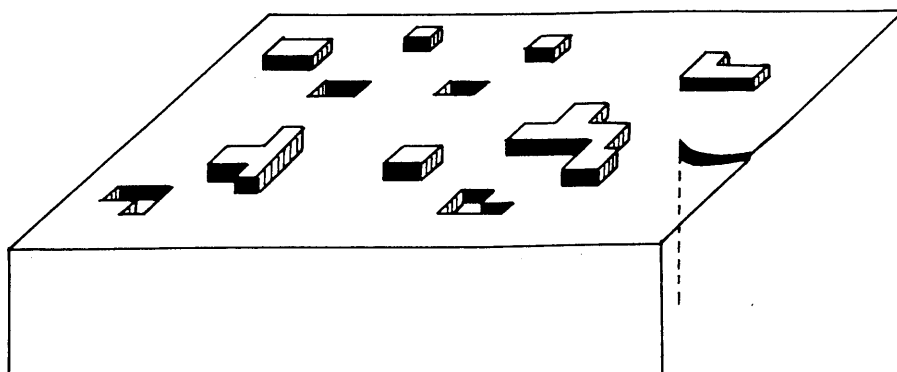


図5-13 サーマルラフニング模式図

同じ成長温度において、 As_4 ビーム強度が大きい程、微小表面欠陥が発生しなくなるのは、Gaの表面マイグレーションが抑えられるため²⁰⁾、基板表面に顔を出しているらせん成分を含む転位のステップ部までGaがマイグレーションできなくなると考えられる。一方、低 As_4 ビーム強度側については、As圧不足のため基板からのAsの離脱が大きくなり、原子レベルでの表面凹凸の増加により成長サイトが増え、転位により生じるステップの効果が隠されてしまい、その結果、表面欠陥が発生しなくなると説明できる。

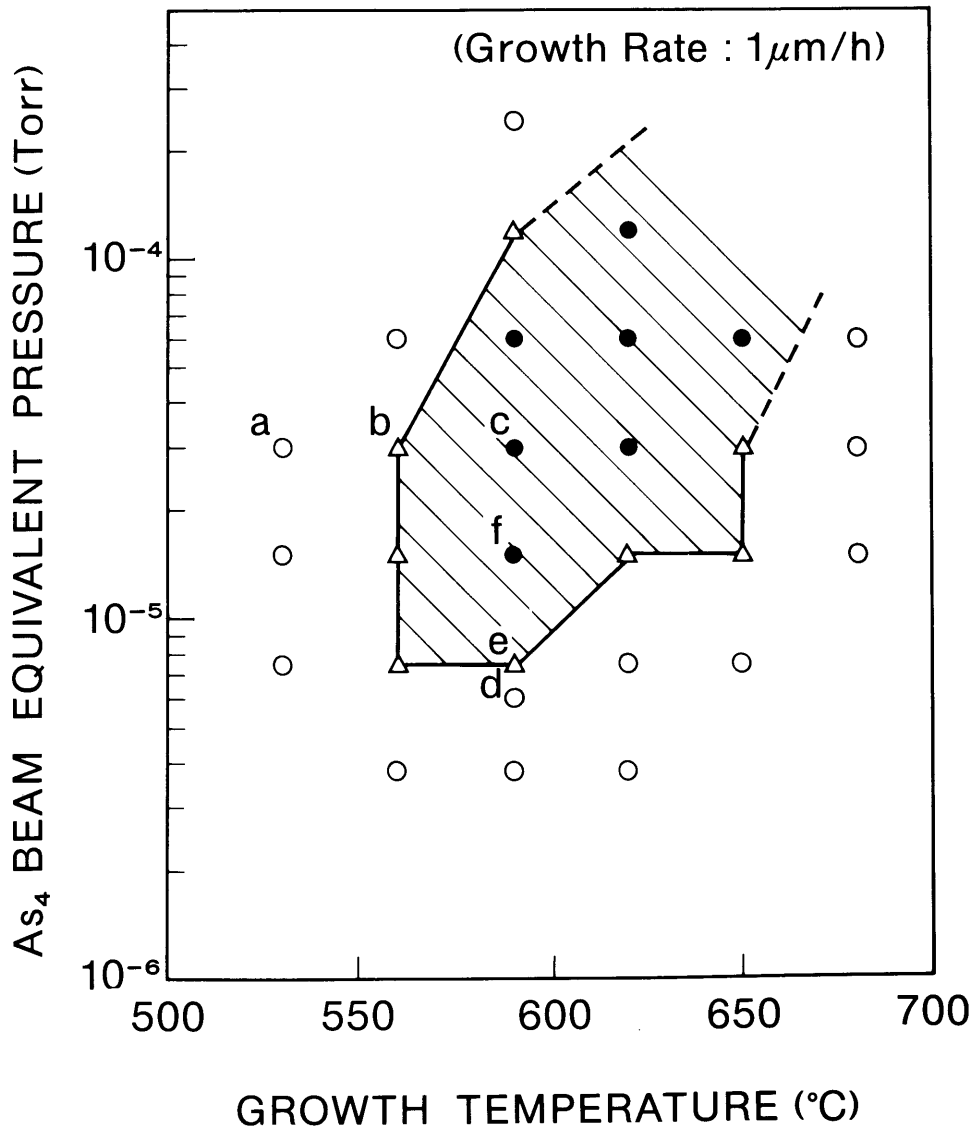


図5-14 微小表面欠陥発生に対する As_4 ビーム強度と成長温度の効果¹⁶⁾(斜線部が発生領域)

一定の As_4 ビーム強度においては、高成長温度側で微小表面欠陥の発生が抑えられるが、これは、成長温度を上げることにより、GaAs基板表面の原子レベルの粗さが増し、転位により生じるステップの効果がなくなるためと考えられる。逆に、低成長温度では、Gaそのもののマイグレーションが小さくなるため、転位が基板表面に顔を出している場所まで到達することができなくなるため、微小表面欠陥が生じなくなると考えられる。すなわち、結晶成長している最表面でのGa原子のマイグレーションの大きさと、表面の原子レベルでの粗さにより、このような成長条件依存性が生じていると考えられる。成長温度が低いとGaのマイグレーションが小さくなるが、低 As_4 ビーム強度化によりGaのマイグレーションを促進できるため、低成長温度・低 As_4 ビーム強度側へ発生領域が広がっているものと考えられる。

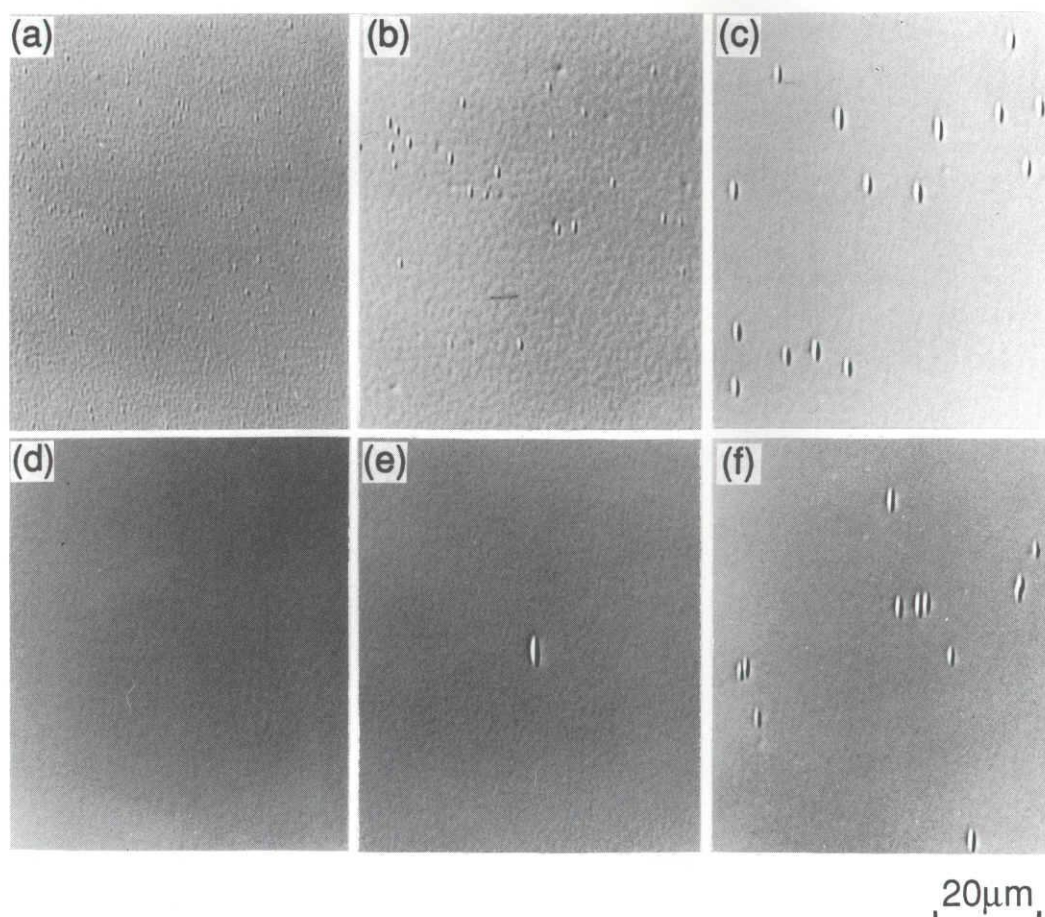


図5-15 As_4 ビーム強度と成長温度変化による微小表面欠陥の発生状況変化¹⁶⁾

(a～fは図5-14中のa～fに対応する)

5-4 まとめ

MBE法で成長したGaAsエピ表面に生じる微小表面欠陥に関し、光学顕微鏡・SEM・TEMを用いて詳細に観察し以下の結果を得た。

- (1) 微小表面欠陥は、本研究の実験条件ではGaAs基板中に存在するABエッチピットに関係した欠陥とは、強い関係がなく、基板の転位上に発生することが確認された。また、微小表面欠陥は、エピ表面に対して凸であり、その中心部付近に基板からのびてきたと考えられる1本の転位が必ず観察された。この転位のバーガースベクトルは $a/2\langle 110 \rangle$ であり、らせん成分を含む 60° 転位と考えられる。これらの結果から、微小表面欠陥の形成機構は、基板中のらせん成分を含む転位によるスパイラル成長によるものと考えられる。
- (2) 成長速度を $4\mu\text{m/h}$ 付近まで大きくするか、 $1\mu\text{m/h}$ 程度の成長速度でもオフ角度を持つ基板を用いた場合、微小表面欠陥は発生しなくなる。これは、成長に寄与する原料の供給量が増え2次元核形成的な成長条件となるか、オフ角度により基板表面のステップが増加することにより、らせん成分を含む転位のステップでのスパイラル成長の効果が隠されるためと考えられる。
- (3) 微小表面欠陥発生 As_4 ビーム強度・成長温度依存性についても、スパイラル成長による微小表面欠陥発生を前提として、以下のように説明できる。一定の成長温度で As_4 ビーム強度を小さくするか一定 As_4 ビーム強度で成長温度を上げると表面の原子レベルの凹凸が激しくなるため(サーマルラフニング)、基板の転位によるスパイラル成長の効果は現れず、微小表面欠陥は発生しなくなる。また、一定の成長温度で As_4 ビーム強度を増加するか、一定の As_4 ビーム強度で成長温度を下げれば、基板表面でのGaのマイグレーションが小さくなり、基板表面に顔を出した転位によるステップまでGaが到達せずスパイラル成長が生じにくくなるため、微小表面欠陥は発生しなくなると考えられる。

[参考文献]

- 1) Naresh Chand and S.N.G. Chu: J. Cryst. Growth 104(1990)485.
- 2) Shang-Lin Weng: J. Vac. Sci. Technol. B5(1987)725.
- 3) K. Fujiwara, K. Kanamoto, Y.N. Ohta, Y. Tokuda and T. Nakayama: J. Cryst. Growth 80(1987)104.
- 4) K. Akimoto, M. Dohsen, M. Arai and N. Watanabe: J. Cryst. Growth 73(1985)117.
- 5) C.T. Lee and Y.C. Chou: J. Cryst. Growth 91(1988)169.
- 6) M. Bafleur, A. Munoz-Yague and A. Rocher: J. Cryst. Growth 59(1982)531.
- 7) Naresh Chand: Appl. Phys. Lett. 56(1990)466.
- 8) D.G. Schlom, W.S. Lee, T. Ma and J.S. Harris, Jr.: J. Vac. Sci. Technol. B7(1989)296.
- 9) Young G. Chai and Robert Chow: Appl. Phys. Lett. 38(1981)796.
- 10) R.F. Kopf, A.P. Kinsella and C.W. Ebert: J. Vac. Sci. Technol. B9(1991)132.
- 11) J. Saito, T. Igarashi, T. Nakamura, K. Kondo and A. Shibatomi: J. Cryst. Growth 81(1987)188.
- 12) T. Sonoda, M. Ito, K. Segawa, S. Takamiya and S. Mitsui: Jpn. J. Appl. Phys. 27(1988)337.
- 13) M. Shinohara and T. Ito: J. Appl. Phys. 65(1989)4260.
- 14) K. Nanbu, J. Saito, T. Ishikawa, K. Kondo and A. Shibatomi: J. Electrochem. Soc. 133(1986)601.
- 15) J.C.M. Hwang, T.M. Brennan and A.Y. Cho: J. Electrochem. Soc. 130(1983)493.
- 16) H. Yao, S. Takagishi, H. Okada and H. Mori: 投稿予定
- 17) M. Shinohara, T. Ito and Y. Imamura: J. Appl. Phys. 58(1985)3449.
- 18) G. Kano, M. Takakusaki, M. Oyake, H. Yamamoto and O. Oda: Proc. 6th Conf. on Semi-Insulating III - V Materials, Toronto, 1990(Adam Hilger, New York, 1990)p.59.
- 19) H.J. Leamy, G.H. Gilmer and K.A. Jackson: in Surface Physics of Materials, Vol.1,

Ed. J.M. Blakely (Academic Press, New York, 1975) p.121.

- 20) T. Isu, M. Hata, Y. Morishita, Y. Nomura and Y. Katayama: J. Cryst. Growth
115(1991)423.

第6章 結論

本章では、本研究のまとめとして、得られた結果をあらためて整理するとともに、今後の課題を筆者の所感を交えて述べることとする。

6-1 本研究のまとめ

第1章で本研究の意義を述べた後、第2章では、低圧OMVPE法の基礎となるアンドープGaAsエピタキシャル成長について検討した。TEG-AsH₃系を用いたアンドープGaAsの低圧OMVPE成長と得られた結晶の評価、およびTEG-AsH₃・TMG-AsH₃両方の系のエピタキシャル成長時の反応ガスの質量分析を行い以下のような結果を得た。

- (1) TEG-AsH₃系で成長したアンドープGaAs結晶の電気特性は、TMG-AsH₃系とは大きく異なり、成長圧力やV/Ⅲ比に強く依存することはなく、ほぼ一定の特性を示した。すなわち、得られたGaAs結晶の伝導型は全てn型であり、液体窒素温度で $1\sim 3\times 10^{15}\text{cm}^{-3}$ のキャリア濃度および $3\sim 4\times 10^4\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ の移動度であった。純度としては、まだTMG-AsH₃系よりも劣ってはいるが、TEGを用いる方が成長条件に強く依存せず比較的容易に同じ特性を持つエピタキシャル層を得ることができ、工業的に有用な原料であると思われる。
- (2) TEG-AsH₃系を用いたアンドープGaAsエピタキシャル結晶の液体He温度でのフォトルミネッセンス測定では、束縛励起子による発光とCアクセプターによる発光が観察された。TMG-AsH₃系と異なり10 Torrの圧力でV/Ⅲ比を変化させてもスペクトルには大きな変化は認められなかった。一方、成長圧力を減少させるとCアクセプターの発光が強くなっており、1 Torr付近より低い圧力領域での成長では、TMG-AsH₃系ほど激しくはないものの、ある程度Cの取り込みが増加していると考えられる。

- (3) 四重極質量分析計を用いてエピタキシャル成長時の反応ガスの分析を行ったところ、TEG-AsH₃系では安定な炭化水素の生成が成長圧力に強く依存せずほぼ一定であること、TMG-AsH₃系では、安定な炭化水素であるCH₄の生成が1 Torr以下で大きく減少することが分かった。アンドープエピタキシャル結晶の特性との対応から、安定な炭化水素の生成が結晶中へのC取り込みを抑えるのに重要な役割を果たしていることが明かとなった。また、TEG-AsH₃系とTMG-AsH₃系ともに、1 Torr付近より低い成長圧力において、Asと炭化水素の化合物の生成が認められた。これらの生成については、TMGやTEGの熱分解で生じたCH₃ラジカルやC₂H₅ラジカルが関与していると考えられる。

第3章では、低圧OMVPE法の基礎検討の一環として、実用的にも重要なAlGaAsのエピタキシャル成長に関する検討を行った。TMG-AsH₃系で高純度なGaAs結晶が得られた10 Torrの圧力に固定し、アンドープAlGaAsの低圧OMVPE成長を、TMA-TMG-AsH₃およびTMA-TEG-AsH₃の二つの系により行い、以下の結果を得た。

- (1) TMA-TMG-AsH₃系におけるアンドープAlGaAs結晶(Al組成：0.15～0.33)の特性は、AsH₃シリンダーに対し極めて強い依存性を示した。すなわち、フォトルミネッセンスの室温発光強度は、AsH₃シリンダーの変更とともに大きく変動した。また、強い発光強度を与えるAsH₃シリンダーで成長したAlGaAs結晶は移動度も大きな値を示した。この依存性の主な原因は、AsH₃シリンダー中の微量の残留酸素によるものと考えられる。

また、一般的な成長条件依存性としては、以下の点が明らかとなった。n型アンドープ結晶のキャリア濃度はV/Ⅲ比および成長温度が上がるにつれて増加し、p型結晶のキャリア濃度はV/Ⅲ比が大きくなるにつれて減少した。n型ア

ンドープ結晶の残留不純物による典型的なキャリア濃度は、 $10^{15} \sim 10^{17} \text{cm}^{-3}$ であった。また、同一の原料で成長した場合、 730°C 以上で成長すると、強いフォトルミネッセンス強度が得られた。本実験で得られた結果は、TMA-TMG- AsH_3 系を用いた10 Torrの低圧OMVPE法により、高品質なAlGaAsを成長できることを示している。

- (2) TMA-TEG- AsH_3 系を用いた10 Torrにおける、アンドープAlGaAsエピタキシャル成長(Al組成: 0.2)においても、高品質の結晶が得られることを確認した。室温のフォトルミネッセンス発光強度は、やはり成長温度が高いほど強くなる傾向を示した。典型的なn型アンドープ結晶のキャリア濃度は $10^{15} \sim 10^{16} \text{cm}^{-3}$ であり、TMGを用いるよりも純度は良く、TEGの有用性が示された。 770°C 成長において、伝導型のn型からp型への変化は、V/Ⅲ比を小さくしてゆくと15付近で生じた。

第4章では、低圧OMVPE法の基礎特性の1つとして、GaAsエピタキシャル結晶の表面状態について検討した。面方位 $(100) \pm 0.5^\circ$ のGaAs基板上に $630 \sim 650^\circ\text{C}$ で低圧OMVPE成長したGaAsエピタキシャル層に生じる表面欠陥を光学顕微鏡・SEM・TEMを用いて詳細に観察し、以下の結果を得た。

- (1) 1 Torr以下の低い成長圧力で形成される楕円形欠陥は、クロライドVPEで見られるヒロックによく似た形状を持っており、エピ表面に対し凸である。表面欠陥の中央部には、必ず1本の転位が観察された。この転位のバーガースベクトルは $a/2\langle 110 \rangle$ であり、基板からのびてきた 60° 転位と考えられる。この楕円形欠陥に関する結果から、らせん成分を含む転位でのスパイラル成長により楕円形欠陥が生じていると考えられる。
- (2) 1 Torr以上の高い成長圧力で形成される四角形欠陥は、エピ表面に対し凹であり、欠陥内部には転位または積層欠陥またはその両方が観察された。この四

角形欠陥は、転位または積層欠陥の終端部のステップでの、 AsH_3 の熱分解で生じた活性なH原子のエッチング作用により生じていると考えられる。

- (3) 成長圧力1 Torrを境にした表面欠陥形状の変化は、 AsH_3 の熱分解効率の変化に対応していると考えられる。すなわち、高い圧力では AsH_3 が熱分解し易く、H原子の量が多く存在するので、活性なH原子によるエッチング作用が起き凹の四角形欠陥となり、低い圧力ではエッチング作用を持つH原子の生成量が少なく、凸の楕円形欠陥が生じるものと考えられる。

第5章では、第4章に述べた低圧OMVPE法の楕円形欠陥と同様に基板の転位と関係があると考えられる、MBE成長したGaAsエピタキシャル結晶の微小表面欠陥について検討を行った。光学顕微鏡・SEM・TEMを用いて、 $(100) \pm 0.5^\circ$ 基板に発生した微小表面欠陥を詳細に観察し、以下の結果を得た。

- (1) 微小表面欠陥は、本研究の実験条件ではGaAs基板中に存在するABエッチピットに関係した欠陥とは、強い関係がなく、基板の転位上に発生することが確認された。また、微小表面欠陥は、エピ表面に対して凸であり、その中心部付近に基板からのびてきたと考えられる1本の転位が必ず観察された。この転位のバーガースベクトルは $a/2\langle 110 \rangle$ であり、らせん成分を含む 60° 転位と考えられる。これらの結果から、微小表面欠陥の形成機構は、基板中のらせん成分を含む転位によるスパイラル成長によるものと考えられる。
- (2) 成長速度を $4\mu\text{m/h}$ 付近まで大きくするか、 $1\mu\text{m/h}$ 程度の成長速度でもオフ角度を持つ基板を用いた場合、微小表面欠陥は発生しなくなる。これは、成長に寄与する原料の供給量が増え2次元核形成的な成長条件となるか、オフ角度により基板表面のステップが増加することにより、らせん成分を含む転位のステップでのスパイラル成長の効果が隠されるためと考えられる。
- (3) 微小表面欠陥発生 As_4 ビーム強度・成長温度依存性についても、スパイラ

ル成長による微小表面欠陥発生を前提として、以下のように説明できる。一定の成長温度で As_4 ビーム強度を小さくするか一定 As_4 ビーム強度で成長温度を上げると表面の原子レベルの凹凸が激しくなるため(サーマルラフニング)、基板の転位によるスパイラル成長の効果は現れず、微小表面欠陥は発生しなくなる。また、一定の成長温度で As_4 ビーム強度を増加するか、一定の As_4 ビーム強度で成長温度を下げれば、基板表面でのGaのマイグレーションが小さくなり、基板表面に顔を出した転位によるステップまでGaが到達せずスパイラル成長が生じにくくなるため、微小表面欠陥は発生しなくなると考えられる。

6-2 今後の課題

本論文の前半(第2・3章)では、低圧OMVPE法の基礎的な結果を述べ、C汚染の観点から、TMGよりTEGの方が有用であり、両者におけるC取り込みの差は安定な炭化水素の生成のしやすさと関係があることを示した。しかし、特にCと結合し易いAlを含む系では、C汚染の問題はまだ重要な課題であり、Cの結晶中への取り込み機構の完全な解明とともに、C汚染の少ない原料(precursor)の開発が望まれる。最近、量子細線や量子箱の形成を目的として、光照射効果を利用した成長プロセスの低温化や選択成長に関する研究も進展しつつある。この点からも、新しいprecursorの必要性は大であろう。

さらに、通常As・Pソースとして用いられる AsH_3 や PH_3 等の毒性の問題は、量産化のための工場導入時には、やはり大きな問題である。最近注目されているターシャリブチルアルシン(TBA)・ターシャリブチルフォスフィン(TBP)などは、毒性そのものに関しては不明な点もあるが、高圧ガスボンベに入れて用いる AsH_3 や PH_3 と異なり、常温で液体であるので一度に大量に噴出することはなく、けた違いに安全性は高い。TBAやTBPを用いた成長系では、高純度のアンドープ結晶も得られるよう

になってきており、有用な原料と考えられる。安全性の点からも、この種の新しい precursor の開発が望まれる。このような C 汚染の低減と安全性の向上を兼ね備えた precursor の開発は、OMVPE 法の実用化進展にあたっての大きな鍵である。

AlGaAs のエピタキシャル成長に関しては、まだ不明の点が多く残されている。これは Al 自身が極めて活性な元素であることに起因していると思われる。本研究においては、従来よりもリークタイトな装置構造を採用し、装置のバックグラウンドの酸素や水分をできるだけ抑えたため、ある程度の基本的なデータを得ることができた。しかし、AlGaAs 結晶特性の AsH_3 シリンダー依存性の例に見られるように原料メーカーでの純度管理は充分でなく、これをきちんとおさえて、不純物の取り込み機構を検討する必要がある。このことは、AlGaAs だけでなく、Al を含む系では同様に重要な課題である。また、GaAs・AlGaAs を通じて n 型の残留不純物についても、取り込み機構等不明な点が多く、課題として残されている。

OMVPE 法は、クロライドおよびハイドライド VPE 法と異なり、HCl のような強いエッチング作用を持つ反応種が存在しないため、成長室内には多くの反応生成物が堆積する。成長室内のガス流をうまく制御しないと、これらの堆積物は、エピタキシャル成長中に舞い上がりエピ表面の欠陥の原因ともなる。当然、膜厚・組成の均一性やドーピングプロファイル・ヘテロ界面の急峻性等の制御性を向上するためにも、ガス流のコントロールは極めて重要である。MBE 法では、原理的に分子流下での成長であるため、このような問題の解決は比較的容易である。しかし、OMVPE 法においては、ガス流の制御は最も重要な技術課題であり、やはりガス流解析等を利用した地道な研究開発が必要と思われる。最近では、計算機シミュレーションやガス流の可視化実験技術も進展し、装置の初期設計の技術レベルは非常に高くなってきている。しかしながら、大口径基板を用いた多数枚同時成長において、例えば HEMT-IC 用の高均一エピタキシャル層を得るには、初期設計だけでは不十分であり、実際の成長室の構造を何度か作り替える位の事は必要であろう。本研究では、低圧 OMVPE 法の基礎検討の一部を進めたにすぎず、世間一般にも量産型装置のイメー

ジすら決定版と言えるものはない。本格的な実用化に向けては、まだ、技術的に克服すべき課題が多く残っている。

さて、第4・5章では、低圧OMVPEおよびMBE成長したGaAsエピタキシャル結晶において、らせん成分を含む転位のスパイラル成長が表面欠陥形成に大きな役割を果たしていることを指摘した。異なる結晶成長の手法を用いても、同様のメカニズムで表面欠陥が形成されるという点は非常に興味深い。厳密に実験条件も含めて比較できないので、本文中では触れなかったが、本研究で行った範囲では、低圧OMVPE法の方がMBE法よりも表面欠陥のサイズが大きいように思われる。この傾向は、やはり、成長しようとしている結晶表面では、GaやAsの単体の原子や分子よりも、メチル基やエチル基や水素が結合した状態の方がマイグレーションしやすいことを示唆しているのかもしれない。ガスソースMBE法を用いれば、この点を確認できる可能性がある。低圧OMVPE法では、楕円形欠陥や四角形欠陥の発生に対する成長速度等の成長条件依存性を確認できておらず今後の課題として残っている。MBEと類似の成長条件依存性が現れる可能性がある。

MBE法、低圧OMVPE法両方のGaAsエピタキシャル成長において、スパイラル成長がかなり本質的な役割を果たしていることから考えて、量子細線や量子箱のように微細な構造を作ろうとするとき、1本の転位の存在が大きな意味を持つ可能性があると考えられる。この転位を含め、結晶欠陥のエピタキシャル成長における役割の解明は重要な課題である。

第1章にも述べたように、最近、ガスソースMBE法がさかんに研究されるようになった。筆者としては、実用化の観点から考えると、ガスソースMBE法は、OMVPEとMBEの欠点も兼ね備えるものであり、現時点では魅力を感じない。しかし、真空中の分析手段が使えるというメリットがあり、OMVPE法の反応機構解明等の基礎研究手段としては、有用と考える。また、最近では、STMや反射電子顕微鏡などの高真空下での表面観察技術が発達し、エピタキシャル成長の素過程について多くの知見が得られつつある。その中に1つに、ある種の金属元素を1層程度蒸着

し、表面に形成される特有の電子構造(reconstruction)をよりバルク中の電子構造に近づけることのより、非常に低温でも良好なエピタキシャル成長が実現できる表面変性エピタクシーと呼ばれる方法がある。これは、Si上の異種材料のヘテロエピタクシーについて研究が進んでいるが、化合物半導体でも起こる可能性はあろう。ガスソースMBE法の場合、表面のダングリングボンドに対してガスソースから生じたH原子が作用し、表面変性エピタクシー的な現象が起き、例えば低温成長が非常に容易に行えるようになる等の可能性があると思われる。ガスソースMBE法には、このような点から新たな研究の展開があるかもしれない。

[謝辞]

本論文をまとめるにあたり、終始懇切な御指導と御助言を賜りました名古屋工業大学教授 梅野 正義 博士に心から御礼申し上げます。また、本論文の作成にあたり、有益な御助言と御指導をいただきました名古屋工業大学教授 佐治 学 博士、同教授 宮崎 亨 博士に深く感謝致します。

低圧OMVPE法に関する研究を光技術共同研究所において進めるにあたり、元所長 故 桜井 健二郎 博士、元所長 飯塚 隆 博士(現福島県立会津大学教授)、元主席特別研究員 林 巖雄 博士(現光技術研究開発株式会社)、元企画調整室長 平野 正浩 博士(現旭硝子株式会社)の皆様から、暖かい激励と御教示を賜りましたことを深謝致します。

低圧OMVPE法に関する研究を光技術共同研究所で進める上で、終始御指導と御援助をいただきました第2研究室 故 古谷 恒男 元室長(元株式会社富士通研究所)、元第2研究室室長 橋本 寿夫 博士(現株式会社富士通研究所)、元第3研究室室長 石井 恂 博士(現金沢工業大学教授)、三原 稔 博士(現松下電器産業株式会社)の方々に心より感謝します。表面欠陥に関する研究における透過電子顕微鏡観察にあたり、暖かい御指導と御高配をいただきました大阪大学超高压電子顕微鏡センター助教授 森 博太郎 博士に心から謝意を表します。

本研究の遂行にあたり、常に御指導いただきました住友電気工業株式会社 森 英樹 主幹に心より感謝します。また、低圧OMVPE法の研究に関して研究活動を共にし、数々の有益な討論をいただいた元光技術共同研究所 堀口 青史 氏(現日電アネルバ株式会社)、香門 浩一 氏(現住友電気工業株式会社)、木村 康三 博士(現住友電気工業株式会社)の皆様に深謝致します。MBEの表面欠陥に関し共に研究活動を進め、終始有益な御討論をいただいた住友電気工業株式会社 岡田 浩 氏、八尾 秀樹 氏、坪倉 光隆 氏の方々に深謝致します。電子顕微鏡観察に関して多くの御協力をいただいた、大阪大学超高压電子顕微鏡センターおよび住友電気工業株式会社特性評価センターの皆様には感謝致します。

本研究遂行の機会を与えていただき、暖かい御援助を賜った住友電気工業株式会社副会長 中原 恒雄 博士、鈴木 隆 同社元取締役(現日新電機株式会社常務取締役)、山口 剛司 同社元支配人(現日本アイティイーエフ社長)、同社取締役 赤井 慎一 博士の皆様に深く感謝致します。本論文をまとめるにあたり、御指導、御配慮をいただきました住友電気工業株式会社基盤技術研究所所長 多田 紘二 博士、同社半導体材料研究部部長 白川 二 博士、同社半導体材料研究部主任研究員 松本 和久 博士の方々に深謝致します。

[発表論文]

- (1) Shigenori Takagishi and Hideki Mori : "Effect of operating pressure on the properties of GaAs grown by low-pressure MOCVD," Jpn. J. Appl. Phys. 22(1983)L795.
- (2) Shigenori Takagishi and Hideki Mori : "Epitaxial growth of high-purity GaAs by low-pressure MOCVD," Jpn. J. Appl. Phys. 23(1984)L100.
- (3) Hideki Mori and Shigenori Takagishi : "Influence of H₂ overpressure on the properties of GaAs grown by low-pressure MOCVD," Jpn. J. Appl. Phys. 23(1984)L877.
- (4) Hideki Mori and Shigenori Takagishi : "Morphology of GaAs epitaxial layers grown by MOCVD," J. Cryst. Growth 69(1984)23.
- (5) Kozo Kimura, Shigenori Takagishi, Seishi Horiguchi, Koichi Kamon, Minoru Mihara and Makoto Ishii : "Low-pressure OMVPE of GaAs using a Triethylgallium source," Extended abstracts of the 17th conference on solid state devices and materials, Tokyo, 1985, pp.201.
- (6) Seishi Horiguchi, Kozo Kimura, Shigenori Takagishi, Koichi Kamon, Minoru Mihara and Makoto Ishii : "Mass-spectrometric study of growth reactions in low-pressure OMVPE of GaAs by in-situ gas sampling," Inst. Phys. Conf. Ser. No.79(1985)157.
- (7) Koichi Kamon, Shigenori Takagishi and Hideki Mori : "Selective epitaxial growth of GaAs by low-pressure MOVPE," J. Cryst. Growth 73(1985)73.
- (8) Kozo Kimura, Shigenori Takagishi, Seishi Horiguchi, Koichi Kamon, Minoru Mihara and Makoto Ishii : "Low-pressure OMVPE of GaAs using Triethylgallium," Jpn. J. Appl. Phys. 25(1986)1393.
- (9) Shigenori Takagishi, Hideki Mori, Kozo Kimura, Koichi Kamon and Makoto Ishii : "Epitaxial growth of Al_xGa_{1-x}As by low-pressure MOCVD," J. Cryst. Growth 75(1986)545.
- (10) Koichi Kamon, Shigenori Takagishi and Hideki Mori : "Selective embedded growth of

$\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ by low-pressure Organometallic Vapor Phase Epitaxy, " Jpn. J. Appl. Phys. 25(1986)L10.

- (11) Seishi Horiguchi, Kozo Kimura, Shigenori Takagishi, Koichi Kamon, Masao Mashita, Minoru Mihara and Makoto Ishii : "Diagnostics of gas reaction using Trimethylgallium- AsH_3 and Triethylgallium- AsH_3 in low-pressure Organometallic Vapor Phase Epitaxy," Jpn. J. Appl. Phys. 26(1987)2002.
- (12) Shigenori Takagishi, Hideki Yao and Hirotaro Mori : "Surface defects of GaAs epitaxial layers grown by low-pressure OMVPE," J. Cryst. Growth 123(1992)203.
- (13) Shigenori Takagishi, Hideki Yao and Hirotaro Mori : "Origin and formation mechanism of elliptic-shaped surface defect on GaAs layers grown by molecular beam epitaxy," J. Cryst. Growth 129(1993)443.
- (14) Hideki Yao, Shigenori Takagishi, Hiroshi Okada and Hideki Mori : "Influence of growth conditions on dislocation related minute surface defects in GaAs epilayer grown by molecular beam epitaxy," Jpn. J. Appl. Phys 投稿予定.